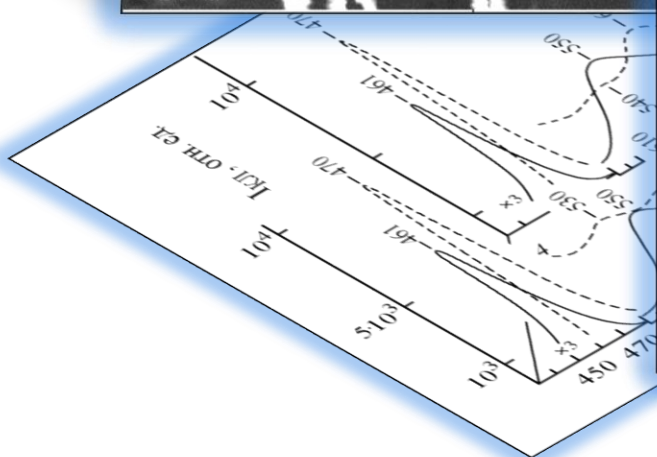
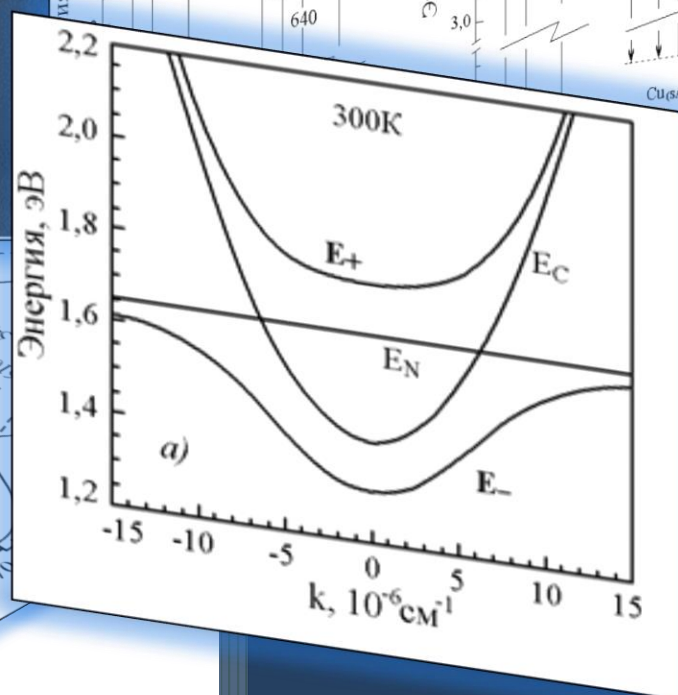
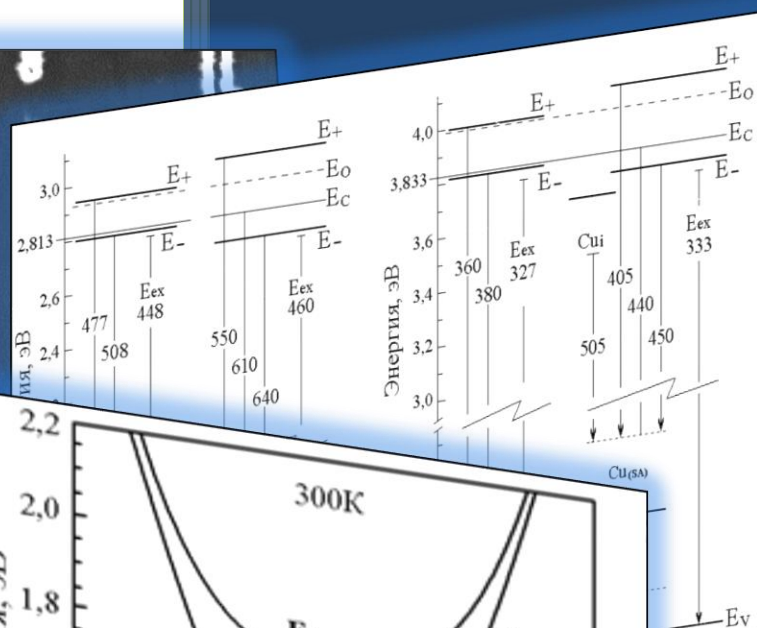


# Изоэлектронные примеси в оптике соединений $A^2B^6$ в свете теории антипересекающихся зон



Н.К. МОРОЗОВА,

**Изоэлектронные примеси в оптике соединений  
 $A^2B^6$  в свете теории антипересекающихся зон**

Результаты проведенных автором работ легли в основу нового подхода к изучению оптических свойств соединений  $A^2B^6$  с позиций теории антипересекающихся зон. Они получили признание за рубежом, где это направление успешно развивается в настоящее время. Предлагаемая читателю монография концентрирует основные результаты таких исследований в России и должна способствовать их доступности.

## Содержание

<b>Наталья Морозова.....</b>	<b>2</b>
<b>Введение .....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 1. Теория “антипересекающихся зон” .....</b>	<b>13</b>
1.1. Основные концепции современной теории .....	13
1.2. Характеристика изоэлектронной примеси, .....	22
инициирующей изменение зонной структуры .....	22
1.3. Глубина и положение относительно краев зон уровней изоэлектронных примесей .....	28
1.4. Роль парных центров и кластеров .....	34
<b>Глава 2. Оптические свойства <math>ZnS(O)</math> и <math>ZnSe(O)</math> с позиций теории антипересекающихся зон .....</b>	<b>37</b>
2.1. Инициированное кислородом аномальное уменьшение ширины запрещенной зоны на примере $ZnS(O)$ .....	37
2.2. Самоактивированное SA свечение $ZnS$ и $ZnSe$ .....	44
2.4. Самоактивированное SAL свечение $ZnSe$ и $ZnS$ .....	61
2.5. Влияние меди на спектры SA и SAL свечения.....	69
2.6. Самоактивированное свечение $ZnS_xSe_{1-x}$ с позиций теории ВАС [83,106, 90, 96, 204].....	85
2.7. Поглощение, спектры возбуждения и пропускания кристаллов, содержащих кислород, в модели антипересекающихся зон[114] .....	93
<b>Глава 3. Оптические свойства <math>CdS(O)</math> с привлечением теории ВАС .....</b>	<b>104</b>
3.1 Собственно-дефектная структура кристаллов $CdS(O)$ .....	104
3.2. Анализ растворимости кислорода в $CdS$ и связь с собственными точечными дефектами.....	109
3.3. Особенности экситонных спектров катодолюминесценции и отражения монокристаллов $CdS(O)$ , измеренных при малой глубине информационного слоя .....	114
3.4. Изменение ширины запрещенной зоны $CdS$ с концентрацией растворенного кислорода .....	123

3.5. Исследование самоактивированного SA свечения сульфида кадмия. Зонная модель CdS(O).....	132
3.6. Три типа центров самоактивированного свечения CdS(O)[180,181,198, 204].....	146
3.7. Экситонные полосы оксида кадмия в спектрах кристаллов CdS(O)[198, 181].....	154
3.8. Оптические свойства ионнолегированных кислородом слоев CdS(O).....	161
<b>Сокращения и обозначения, используемые в тексте.....</b>	<b>175</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>178</b>
<i>Oxygen in Optic of Compounds II-VI of View of Theory Anticrossing zones / N.K. Morozova, D.A. Mideros, N.D. Danilevich // 2013. LAP, Saarbrucken Germany, 205 p. [in Russian]. .....</i>	<b>202</b>

## Введение

Соединения  $A^2B^6$  в оптоэлектронике играют примерно такую же роль, как Si в полупроводниковой электронике. Свойства этих систем весьма разнообразны и порой неуправляемы в силу сложности состава, разнообразия типов примесей и собственных точечных дефектов, а также недостаточности понимания природы процессов [1-17]. В начале 60-х годов XX столетия нами при исследовании оптических свойств одного из основных соединений  $A^2B^6$  – сульфида цинка, обнаружена возможность беспрецедентно резкого уменьшения ширины запрещенной зоны безактиваторного ZnS и смещения края фундаментального поглощения на сотни мэВ ( $\sim 250$  нм при 77 К [4-5]). Столь значительное изменение ширины запрещенной зоны не укладывалось в рамки теорий, предлагаемых для объяснения этого явления, в частности, влияние примесного поглощения избыточных атомов цинка [4] и др.

Предположение о том, что кислород как активная примесь земной атмосферы может присутствовать в больших количествах в безактиваторном ZnS, было высказано как основная версия для объяснения особенностей спектров. В этом направлении работала группа под рук. проф. Морозовой Н.К. каф. «Полупроводниковые приборы» (ПП) МЭИ. Новые экспериментальные данные о роли кислорода в  $A_2B_6$  несколько раз заставляли исследователей менять воззрения и теории для объяснения многочисленных особенностей оптических свойств халькогенидов кадмия и цинка.

Группа проводила исследования роли кислорода с ориентацией на новые теоретические разработки – теорию антипересекающихся зон. Вопрос о роли кислорода в оптике соединений  $A_2B_6$  (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe и др.) не снимался с повестки

дня. Основную новизну в изучение роли кислорода как изоэлектронной примеси типа HMAS внесли работы с участием аспирантов: Д.А. Мидероса, В. В. Блинова, Н.Д. Данилевич, А.А. Канахина и постоянных участников разработок сотрудников каф. ПП МЭИ и НИИ ИКРАН и ВЧБВ канд. наук: И.А. Каретникова, В. Г. Галстян, Е.М. Гаврищука, В.С. Зимогорского и др. Работы с участием этих авторов легли в основу описательной части монографии, которая посвящена современной интерпретации оптических свойств соединений  $A_2B_6$  с изоэлектронной примесью кислорода.

Однако устоявшиеся в прошлом представления в некоторых случаях сохраняются, препятствуя утверждению новых идей. Поэтому мы попытаемся кратко охарактеризовать их во времени и развитии.

В 70-е годы присутствие кислорода в  $A_2B_6$  получило термодинамическое обоснование в работах М.В. Фока и А.А. Бунделя с сотрудниками [6-8]. Термохимические характеристики (как и особенности получения) соединений  $A_2B_6$ , в частности ZnS, определяли присутствие в нем растворенного кислорода  $O_s$  на уровне  $>10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  без дополнительного легирования. Согласно расчетам, даже ничтожно малое содержание кислорода в атмосфере роста приводит к насыщению кристаллов халькогенидов этой изоэлектронной примесью до предела растворимости. Однако только факт присутствия кислорода при малом его содержании не мог объяснить значительного изменения ширины запрещенной зоны, смещения на сотни мэВ края фундаментального поглощения и другие особенности.

Наиболее эффективные методы экспериментального обнаружения присутствия кислорода были опробованы на кристаллах ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe и др. Данные прецизионного

рентгеноструктурного анализа описаны в работах [3,8,9,11], в которых кислород вводился в кристаллы термодиффузией. Полученные результаты свидетельствовали об уменьшении параметров решетки при растворении этой примеси, подтверждая, что кислород входит в узлы решетки  $A^2B^6$  как примесь замещения  $O_S$ .

Был опробован метод нейтронно-активационного анализа на быстрых нейтронах с энергией 14 МэВ [10,11], вскрывающий кислород более полно. Одновременно в сравнении с нейтронно-активационным анализом дорабатывалась методика химического газохроматографического анализа [12]. По результатам анализов всевозможных типов монокристаллов и порошков халькогенидов Cd и Zn, используемых на практике, содержание кислорода в них превышало ожидаемое [10-12].

Предполагалось, что влияние кислорода как изоэлектронной примеси замещения  $O_S$  на уменьшение параметра решетки и ширину запрещенной зоны связано с возникновением акцепторного уровня вблизи потолка валентной зоны и размытием края валентной зоны [3,13]. Предполагалось участие такого акцепторного уровня в образовании донорно-акцепторных пар с неконтролируемыми донорами и возможность возникновения серии краевого свечения [13].

Для объяснения природы “кислородных” центров были привлечены в конце 70-х годов выводы выполненных на щелочно-галлоидных кристаллах работ [14,15] по локализации экситонов на изоэлектронных примесях (ИЭП). Экспериментальные результаты на кристаллах AgBr-Cl свидетельствовали, что введение ИЭП приводит к усилению экситон-фононного взаимодействия и появлению в спектрах новых полос: узких нерелаксированных состояний связанного экситона, и широких более длин-



новолновых - релаксированных состояний локализованного экситона [14,15]. Эта интерпретация [11-21] в той или иной степени была применена и для соединений  $A^2B^6$ .

Исследования этих лет выявили влияние растворенного кислорода на самоактивированное свечение, в частности  $ZnS \cdot O$ , для голубой 445 нм, фиолетовой  $\sim 390$  нм и зеленой 520 нм полос. К 60-70 годам относятся десятки работ, в которых полосы в области краевого и самоактивированного свечения ряда соединений  $A^2B^6$  с изоэлектронными примесями связывали с образованием локализованных (связанных) экситонов [14,15,16] на изолированных ИЭП и ближних парах ИЭП [17,18,19, 151], а также локализацией экситонов на кластерах ИЭП [20]. По аналогии давалась интерпретация роли кислорода в оптике соединений  $A^2B^6$ .

Проверка и критика этих воззрений совпадала с появившимися новыми данными, установившими ответственность собственных точечных дефектов (СТД) за широкие полосы излучения в области спектра самоактивированного свечения. Так, голубое самоактивированное SA свечение  $ZnS$  определилось как рекомбинация на глубоких акцепторных уровнях катионных вакансий –  $V_{zn}$  [1]. Кроме того, эксперимент показал, что это излучение зависит от присутствия кислорода. Так, введение кислорода газостатированием приводило к возгоранию двух компонент SA свечения  $ZnS$  в сине-фиолетовой области спектра [22], что не получало объяснения с позиций модели “вакансионного комплекса” [16]. Роль кислорода оставалась необъяснимой.

Сравнительно новая теория антипересекающихся зон ВАС (bandanticrossing) определила место кислорода в структуре зон и оптике соединений  $A^2B^6$ . Наши работы с 2004 года были направлены на выяснение применимости теории ВАС для объ-

яснения огромного накопленного противоречивого экспериментального материала. В данной монографии предпринята попытка согласовать и связать результаты основных работ.

Предлагаемая читателю монография состоит из трех глав.

В **главе 1** изложены основы развивающейся теории антипересекающихся зон ВАС и даны объяснения основополагающих экспериментальных результатов, а также приводится обзор основных работ.

В главе 1 дается характеристика изоэлектронных примесей, инициирующих изменение зонной структуры. Это примеси с резким несоответствием свойств: разности электроотрицательностей и размеров по отношению к атому матрицы, который она замещает.

Рассмотрена роль парных центров и кластеров.

**Глава 2** посвящена исследованиям и анализу основных оптических свойств ZnS и ZnSe в контексте теории антипересекающихся зон. Рассмотрены особенности самоактивированного свечения и характерного изменения ширины запрещенной зоны в присутствии кислорода. Дана интерпретация особенностей спектров люминесценции, поглощения, отражения и пропускания, ранее не имевших объяснения.

На основании экспериментальных данных рассчитаны зонные модели для кристаллов ZnS(O), ZnS·Cu(O), ZnSe(O), ZnSe·Cu(O). Подтверждено или определено положение уровня кислорода  $E_O$  как 0,11 и 0,16 эВ по отношению ко дну зоны проводимости ZnSe и ZnS. Определены величины расщепления зоны проводимости  $\Delta = E_+ - E_-$ , положение края фундаментального поглощения  $E_-$ , а также дублетная структура полос SA самоактивированной люминесценции ZnSe и ZnS в зависимости от концентрации растворенного кислорода.

Здесь же дана новая интерпретация полос люминесценции Cu в соединениях ZnS(O) и ZnSe(O). В частности, показано, что две хорошо известные для ZnSe полосы излучения Cu-R и Cu-G определяются одним и тем же центром, но обязаны переходам из двух подзон  $E_+$  и  $E_-$  расщепленной, благодаря присутствию кислорода, зоны проводимости. Дано объяснение зеленого свечения ZnS·Cu с подтверждением этих выводов исследованиями спектров возбуждения.

В итоге представлена модель, соответствующая основным компонентам спектра поглощения (отражения), пропускания, возбуждения люминесценции в системе твердых растворов ZnS·(O) - ZnSe(O). Показано, что при введении кислорода усиливается абсорбция, которая обязана переходам  $E_V \rightarrow E_{-(+)}$  и характеризуется величиной коэффициента поглощения на уровне фундаментального, т.е.  $5 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Уточнены возможные типы переходов.

**Глава 3** дополняет исследования систем ZnS(O), ZnSe(O) на примере CdS(O). Изучение кристаллов CdS(O) проведены во взаимосвязи оптических свойств и собственно-дефектной структуры кристаллов. На основе экспериментальных данных в работе получено изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  ( $E_- - E_V$ ) CdS(O) в зависимости от концентрации растворенного кислорода как 90 мэВ на 1мол% [O<sub>s</sub>].

Описаны три вида самоактивированного свечения CdS(O).

В соответствии с теорией ВАС построена зависимость, характеризующая смещение максимумов полос H и L свечения SA от концентрации кислорода [O<sub>s</sub>], определено положение уровня кислорода  $E_0$  как 0,25 эВ по отношению ко дну зоны проводимости CdS и построена зонная модель CdS(O).

На основании исследования микрокатодOLUMиНесценции в РЭМ, импульсной катодо- и рентгенолюминесценции, КЛ с малой глубины информационного слоя при плотностях возбуждения от  $10^{20}$  до  $10^{26}$ - $10^{27}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> получены данные о распределении кислорода в объеме кристаллов CdS(O).

## Глава 1. Теория “антипересекающихся зон”

### 1.1. Основные концепции современной теории

В 80-90 годы впервые было показано, в частности в [23], что в кристаллах с  $sp^3$  связями в присутствии изоэлектронной примеси, сильно искажающей решетку, гибридизация между сильно локализованными уровнями примеси и протяженными зонными состояниями дает новые локализованные уровни. Эта теория определяла изменение зонной структуры под влиянием изоэлектронной примеси [23-32]. Модель первоначально получила экспериментальное подтверждение на соединениях  $A_3B_5$ , легированных азотом [24-36]. На твердых растворах GaAs·N при введении небольшого количества азота (~1 мол%) было обнаружено [24-25] резкое уменьшение ширины запрещенной зоны – “BGB-эффект” (band gap bowing). Существенное и нетривиальное изменение ширины запрещенной зоны в присутствии азота характерно и для других соединений III-N-V, включая узкозонные сплавы  $InN_xSb_{1-x}$  [26], а также ряда твердых растворов анионного замещения на основе соединений II-VI [35-40]. Этот эффект BGB, не имея еще достаточно обоснованной интерпретации, наблюдался для широкого класса твердых растворов с резким несоответствием свойств компонентов (НМAs – см. обозначения). Соединения III-V, в которых анионы V группы замещены изовалентной примесью N, это хорошо известные примеры НМAs. Так, GaAs·N демонстрирует сильное уменьшение запрещенной зоны на 180 мэВ при замещении атомов As азотом [25,28]. Необычные свойства НМAs описаны только недавно на основе теории антипересекающихся зон – ВАС [28].

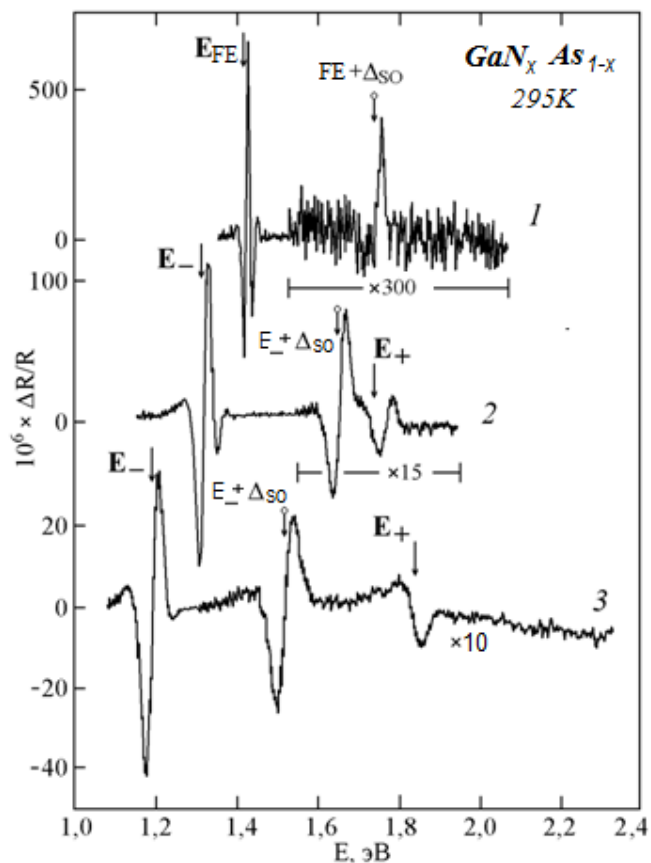
Согласно этой теории, при введении в кристаллизоэлектронной примеси (ИЭП) с резким несоответствием свойств с компонентами матрицы возникает сильное локальное искажение в решетке и изменяется зонная структура основы. По этой теории зонная структура твердых растворов типа  $\text{HMA}$  объяснялась в терминах двухуровневой модели антипересекающихся зон как взаимодействие локализованных состояний атомов N с протяженными зонными состояниями полупроводниковой матрицы.

С точки зрения теории ВАС, изоэлектронная примесь азота создает вблизи дна зоны проводимости сильно локализованные акцепторноподобные уровни (см. разд. 1.3). Они резонансно взаимодействуют с зоной проводимости, снимая вырождение, и образуются новые гибридные состояния, которые формируют две подзоны с минимумами при  $k = 0$  [28,31]. В результате зона проводимости разделяется на верхнюю узкую подзону  $E_+$ , образованную сильно локализованными состояниями, и нижнюю более широкую подзону  $E_-$ , образованную делокализованными (протяженными) состояниями.

В спектрах люминесценции и отражения с увеличением концентрации ИЭП наблюдались полосы, обязанные переходам между минимумами возникающих подзон зоны проводимости  $E_-$  и  $E_+$  и валентной зоной. Так, на рис. 1.1.1 приведены спектры отражения  $\text{GaAs}\cdot\text{N}$  по данным работы [36].

Возникают новые полосы: длинноволновая  $E_-$ , соответствующая переходам из валентной зоны в нижнюю подзону, и коротковолновая  $E_+$ , обязанные переходам в верхнюю подзону зоны проводимости. Как видно из рисунка, между положением полосы свободного экситона (FE) в кристалле без азота ( $x = 0$ ) и  $E_-$  энергетический зазор явно меньше, чем энергетический зазор  $|E_- \rightarrow E_+|$ . Такое соотношение, когда  $|FE - E_-| < |E_+ - FE|$ ,

наблюдается, если локализованный уровень изоэлектронной примеси лежит выше дна зоны проводимости  $E_C$ ; в данном случае уровень азота  $E_N$  лежит между  $E_C$  и  $E_+$ .



**Рис. 1.1.1.** Спектры отражения эпитаксиальных пленок  $GaN_xAs_{1-x}$  при  $x$ , равном: 0 (1); 0,008 (2) и 0,022 (3) [36].

С увеличением концентрации ИЭП полоса  $E_-$  смещается в область низких энергий, а  $E_+$  – в область высоких энергий (рис. 1.1.1). Изменение спектра соответствует увеличению расщепления между подзонами  $\Delta = E_+ - E_-$ . Минимальное значение  $\Delta$  при концентрации азота, стремящейся к нулю, приближается к величине зазора  $E_C - E_N$ , т.е. расстоянию от дна зоны проводимости до локализованного уровня ИЭП азота (см. ниже рис. 1.1.4,а для  $x=0$ ).

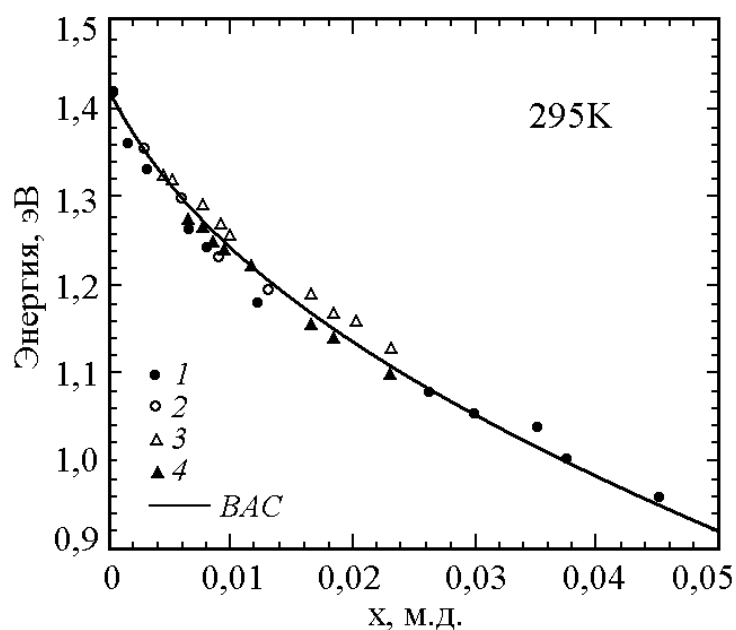
Величина спектрального сдвига полос в спектрах отражения существенна: например, с увеличением концентрации азота от 0,8 до 2,2 мол% полоса  $E_-$  смещается от 1,31 до 1,19 эВ, т.е. на 120 мэВ в длинноволновую сторону (или на 230 мэВ с увеличением концентрации азота от 0 до 2,2 мол%).

Величина спин-орбитального расщепления валентной зоны  $\Delta_{so}$ , которая определяется энергетическим зазором:  $|(FE + \Delta_{so}) - FE|$  или  $|(E_- + \Delta_{so}) - E_-|$ , остается постоянной, что подтверждает слабое влияние согласно модели ВАС [25,36] ИЭП азота как изоэлектронного акцептора на валентную зону (см. далее разд. 1.2).

Модель антипересекающихся зон ВАС позже была успешно применена и к другим НМAs [25,26,35,37-40,152]. Более того, она позволила предсказать несколько новых эффектов, таких как увеличение эффективной массы электрона в присутствии азота [33,34], повышение эффективности активации донорами VI группы [34,41], изменение природы переходов, определяющих запрещенную зону  $E_g$  в GaP·N [35]. В последние годы все эти предсказания были экспериментально подтверждены.

Изменения в электронной структуре сильно влияют на многие свойства полупроводников, в частности на появление новых электронных переходов как в поглощении, так и в излучении, резкое и нетривиальное уменьшение запрещенной зоны. Рассмотрим представленные на рис. 1.1.2 экспериментальные данные [42-45], характеризующие изменение запрещенной зоны GaAs·N с концентрацией азота. Запрещенная зона дана от нижнего края подзоны  $E_-$  до потолка валентной зоны  $E_v$  при  $k = 0$ .

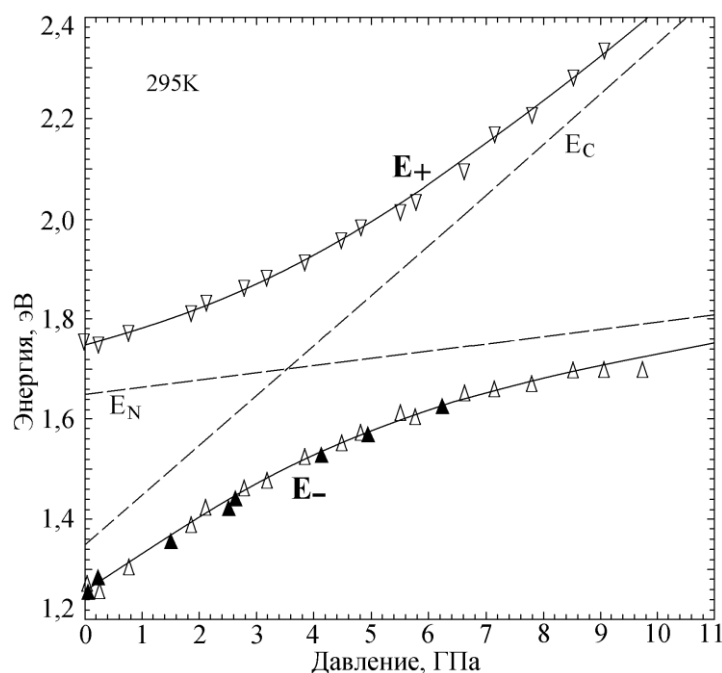




**Рис. 1.1.2.** Изменение ширины запрещенной зоны  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  с увеличением концентрации азота. Экспериментальные данные получены: 1 – [42], 2 – [43], 3 – [44], 4 – [45]. Сплошная линия соответствует расчету ширины запрещенной зоны  $E_g$  по модели ВАС.

Как видно, представленные экспериментальные результаты разных авторов хорошо согласуются с ходом расчетной кривой, предсказанной теорией антипересекающихся зон. Характерной особенностью является резкое уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  уже при малых до 1 мол% концентрациях ИЭП. При таких концентрациях ИЭП можно считать, что уменьшение ширины запрещенной зоны практически линейно зависит от концентрации азота. При больших концентрациях изменение  $dE_g/dN$  имеет тенденцию к уменьшению. На диаграммах, характеризующих изменение ширины запрещенной зоны квазибинарных твердых растворов анионного замещения между соединениями, определяется минимум для средних составов (см. рис. 1.2.2).

Богатейший экспериментальный материал, подтверждающий выводы теории ВАС, дан исследованиями оптических свойств GaAs:N в зависимости от давления. Такие данные представлены на рис. 1.1.3 по спектрам отражения и пропускания в диапазоне изменения давления от 0 до 10 ГПа.



**Рис. 1.1.3.** Изменение положения минимумов подзон  $E_+$  и  $E_-$   $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,012}\text{As}_{0,988}$  с давлением, где  $\Delta$  и  $\blacktriangle$  – данные, полученные по спектрам отражения и пропускания соответственно. Сплошные линии соответствуют расчету по модели ВАС.  $E_C$  – зависимость края зоны проводимости в точке  $\Gamma$  той же матрицы без азота.  $E_N$  – положение уровня изолированного атома азота в GaAs [28].

Как видно из рисунка, характер изменения подзон  $E_+$  и  $E_-$  при увеличении давления меняется (рис. 1.1.3). В области малых по величине давлений ( $<3,5$  ГПа) смещение  $E_-$  незначительно отличается по величине и характеру от смещения минимума зоны

проводимости  $E_C$  в точке  $\Gamma$  чистого кристалла. Для  $E_+$  характер смещения близок к малоизменяемому с давлением положению уровня азота  $E_N$ .

Характер смещения в большем диапазоне давлений (до 10 ГПа) свидетельствует о том, что ветвь  $E_-$  постепенно переходит от протяженных состояний к локализованным, а  $E_+$  наоборот, –от локализованных к протяженноподобным (рис. 1.1.3). Экспериментальные результаты хорошо согласуются с предсказанной ВАС зависимостью смещения подзон зоны проводимости от давления [28].

Это поведение типично для антипересекающихся энергетических уровней с разными зависимостями от давления, что и явилось подтверждением теории. Отмечается, что постепенность преобразования является проявлением взаимодействия двух антипересекающихся уровней энергии с различными зависимостями от давления. Согласно [28] взаимодействие между узкой подзоной, образованной сильно локализованными состояниями азота  $E_+$ , и второй подзоной  $E_-$  резонансное. Отмеченные закономерности наблюдаются экспериментально только в присутствии азота.

Исследования [28,38] показали, что введение ИЭП азота не влияет на ближайший к  $\Gamma$ -минимуму  $X$ -минимум основной зоны проводимости. Таким образом, характер переходов в GaAs·N остается неизменным по сравнению с “чистым” арсенидом галлия, т.е. сохраняются прямые переходы при  $k = 0$ .

Экспериментальные данные подтверждаются теоретическим расчетом. В модели ВАС реструктурирование зоны проводимости возникает при использовании простой модели двух взаимодействующих уровней энергии: один, связанный с протяженными состояниями зоны проводимости исходной матрицы, и дру-

гой – с локализованными состояниями атомов N. Взаимодействие двух типов состояний можно рассматривать как возмущения, которые дает решение матрицы:

$$\begin{vmatrix} E(k) - E_c(k) & C \cdot \sqrt{x} \\ C \cdot \sqrt{x} & E(k) - E_N \end{vmatrix} = 0 \quad (1.1)$$

Решение матрицы (1) в ВАС модели может быть записано как отношения дисперсии для двух подзон зоны проводимости:

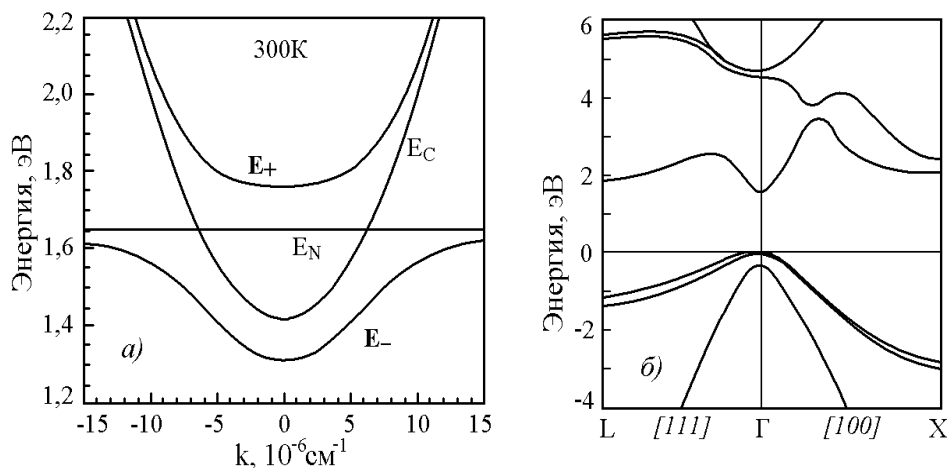
$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ [E_c(k) + E_N] \pm \sqrt{[E_c(k) - E_N]^2 + 4 \cdot V^2} \right\}, \quad (1.2)$$

где  $E_c(k)$  – энергия минимума зоны проводимости “чистого” соединения GaAs;  $E_N$  – энергия локализованных состояний атомов N;  $V = C \cdot x^{1/2}$  – параметр гибридизации,  $C$  – коэффициент связи между локализованными и расщеплениями состояниями. Сформированные подзоны имеют отношения дисперсии, приведенные в [28,30,31].

Связь между локализованными состояниями и протяженными состояниями зоны проводимости исходной матрицы в ВАС модели описана произвольным параметром гибридизации. Параметр гибридизации полностью определяет электронную структуру зоны проводимости и позволяет вычислять экспериментально наблюдаемые эффекты. В частности, можно вычислить зависимости подзон  $E_-$  и  $E_+$  от давления и состава. Таким образом, возможно согласно простому аналитическому выражению позволяет рассчитать параметры электронной модели для соединений III-N-V.

Двухуровневая ВАС модель, используя дегенеративную теорию возмущений, примененную к системе локализованных и протяженных состояний, позволяет рассмотреть наиболее простым способом взаимодействие между этими двумя видами состояний, не учитывая предполагаемый резкий расширяющий

эффект уровней, выдвинутый Андерсоном [46]. Однако позже модель Андерсона была углублена [47] и применена для электронной структуры HMAc [31]. Фрагмент зонной структуры на рис. 1.1.4,а является результатом таких вычислений.



**Рис. 1.1.4.** Электронная структура зоны проводимости GaN<sub>0,005</sub>As<sub>0,995</sub> [30,31] – (а) и зонная структура чистой матрицы GaAs – (б). Все энергии даны по отношению к валентной зоне GaAs.

Согласно рис. 1.1.4,а введение ИЭП создает мультизону: основная зона расщепляется на две подзоны с отчетливой непараболичностью [26,28,48]. Энергетический зазор между подзонами E<sub>+</sub> и E<sub>-</sub> зависит от концентрации примеси, но он существенно меньше, нежели расстояние до вышележащих зон при  $k = 0$ . На рис. 1.1.4а, величина расщепления зоны проводимости GaN<sub>0,005</sub>As<sub>0,995</sub> при  $x = 0,005$  составляет ~0,4 эВ, тогда как в GaAs расстояние до вышележащей зоны при  $k = 0$  на порядок больше (~ 3 эВ).

Оптические переходы возможны из (разделенных спин-орбитальным расщеплением состояний) валентной зоны на уровни подзон E<sub>+</sub> и E<sub>-</sub> [49]. Кроме того, теоретически обоснованы переходы между подзонами E<sub>+</sub> и E<sub>-</sub> [50]. В настоящее время

имеется обширный экспериментальный материал [27-40,49-53], подтверждающий это. Помимо результатов, полученных по спектрам отражения (рис. 1.1.1), исследованы спектры поглощения, в которых переходы из двух подуровней валентной зоны в две подзоны зоны проводимости наблюдались даже при комнатной температуре [31,49]. Коэффициент поглощения в области смещенного в ДВ сторону края поглощения  $E_V \rightarrow E_-$  сравним с фундаментальным поглощением чистого кристалла, как и в области  $E_V \rightarrow E_+$  [31,49].

## **1.2. Характеристика изоэлектронной примеси, инициирующей изменение зонной структуры**

Изоэлектронная примесь (ИЭП) имеет одинаковую внешнюю электронную структуру – валентную оболочку – как и замещаемый ею атом исходной матрицы (оба относятся к одной и той же группе элементов Периодической системы). При этом изоэлектронная примесь проявляет свойства *изоэлектронного акцептора*, если она расположена выше в Периодической системе, чем атом матрицы. В этом случае она как более электроотрицательная может захватывать из решетки электрон. Изоэлектронная примесь, расположенная в Периодической системе ниже, чем атом матрицы, является *изоэлектронным донором*.

Изоэлектронная примесь с резким несоответствием свойств по отношению к атому матрицы, который она замещает, влияет на зонную структуру всего кристалла (см. разд. 1.1). Это фактически определяет новый тип материалов – HMA<sub>s</sub>с режим несоответствием свойств компонентов (highly mismatched alloys – HMA<sub>s</sub>) [27-45].

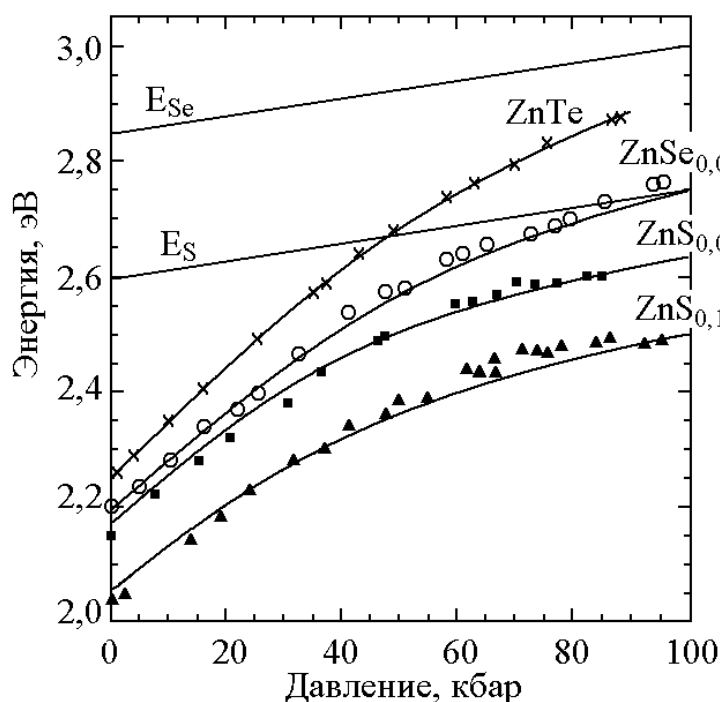
Согласно [23] при замещении атомов матрицы изоэлектронной примесью типа ИЭП<sub>HMA<sub>s</sub></sub> возникают *новые уровни сильно локализованных состояний* [23,54-59]. При этом для изоэлектронного акцептора ИЭА<sub>HMA<sub>s</sub></sub> с электроотрицательностью большей, чем у атома матрицы, уровень образуется вблизи дна зоны проводимости, тогда как для изоэлектронного донора ИЭД<sub>HMA<sub>s</sub></sub> с электроотрицательностью меньшей, чем у атома матрицы, уровень формируется вблизи максимума валентной зоны [57, 199]. ИЭА<sub>HMA<sub>s</sub></sub> влияет на изменение структуры зоны проводимости, но не затрагивает валентную зону (и наоборот для ИЭД<sub>HMA<sub>s</sub></sub>).

Более 30 лет исследователи пытались понять механизм возникновения этих изоэлектронных связанных состояний. Авторы работ [54-64] отмечали, прежде всего, что должна быть большой разница электроотрицательностей между атомом ИЭП<sub>HMA<sub>s</sub></sub> и замещаемым атомом матрицы.

Рассмотрим это на примере работ [65,66], где исследовалось влияние примесей серы и селена на зонную структуру ZnTe·S и ZnTe·Se при высоком давлении.

На рис. 1.2.1 представлены зависимости ширины запрещенной зоны монокристаллов ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> и ZnSe<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub> от давления, при разных концентрациях изоэлектронной примеси S и Se в сравнении с чистым теллуридом цинка.

Как видно из рисунка, зависимость от давления ширины запрещенной зоны ZnTe меняется при введении ИЭП Se и S. При этом для большей разницы электроотрицательностей между S и Te ( $\Delta\chi = 0,48$ ) по сравнению с Se и Te ( $\Delta\chi = 0,45$ ) отклонение больше (табл. 1.2.1).



**Рис. 1.2.1.** Зависимость от давления края зоны проводимости  $E_c$  (или ширины запрещенной зоны):  $ZnTe$ ,  $ZnSe \cdot Te$  и  $ZnS \cdot Te$  разного состава.  $E_S$  и  $E_{Se}$  – уровни серы и селена в  $ZnTe$ . Все положения уровней отложены от  $E_v$  [67].

Это подтверждает роль электроотрицательности изоэлектронной примеси по отношению к атому матрицы для изменения зоны проводимости (рис. 1.2.1). При высоком давлении изменение ширины запрещенной зоны  $ZnTe \cdot S$  и  $ZnTe \cdot Se$  стремится к наклону  $E_S$  и  $E_{Se}$  в соответствии с теорией антипересекающихся зон (см. разд. 1.1).

На основании полученных результатов можно заключить, что разница электроотрицательностей S-Te или Se-Te достаточна для изменения зонной структуры твердых растворов  $ZnTe \cdot S$  и  $ZnTe \cdot Se$ .

Образование твердых растворов замещения между  $ZnS$  и  $ZnSe$  отличается от вышерассмотренного случая. Согласно [62.63], S в узлах Se, как и Se в узлах S, не дает рассмотренных



изменений в зонной структуре  $\text{ZnS}\cdot\text{Se}$ . Действительно, разность электроотрицательностей между S и Se в этом случае мала и составляет  $\Delta\chi = 0,03$ . Такая величина  $\Delta\chi$  недостаточна, поскольку экспериментально не наблюдается образования HMAc твердых растворов с характерными для них свойствами [63].

Однако и при больших величинах  $\Delta\chi$  разность электроотрицательностей может оказаться недостаточной, чтобы вызвать их образование. Соединения с существенным различием электроотрицательностей ИЭП и замещаемого ею атома матрицы в некоторых случаях не показывают никаких неожиданных эффектов и хорошо описываются в пределах аппроксимации виртуального кристалла. Так, в работе [65] рассматривается этот вопрос на примере твердых растворов  $\text{ZnTe}\cdot\text{Se}$ ,  $\text{Zn}(\text{Mg})\text{Te}$  и  $\text{Zn}(\text{Mg})\text{Te}\cdot\text{Se}$ . Показано, что несмотря на одинаковое различие электроотрицательностей между Zn и Mg, а также Se и Te ( $\Delta\chi = 0,34$ ) при введении Mg в узлы Zn не наблюдаются изменения ширины запрещенной зоны с давлением по сравнению с чистым ZnTe, в то время как при введении Se вместо Te возникают эффекты, описанные выше для HMAc (рис. 1.2.1). Для объяснения этого факта приходится учитывать вторую характерную особенность ИЭП – разницу в размерах примеси и замещаемого ею атома матрицы. Действительно, для пары Zn–Mg разница в размерах  $\Delta r$  составляет  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ , тогда как для пары атомов Te–Se она больше –  $0,2 \text{ \AA}$  (см. табл.1.2.1).

Учитывая оба эти фактора, можно объяснить, почему в [67] для твердого раствора  $\text{ZnTe}\cdot\text{Se}$  наблюдается более резкое уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_{gv}$  в зависимости от давления, чем для ZnTe, а для  $\text{Zn}(\text{Mg})\text{Te}$  ход зависимости  $E_g$  от давления повторяет представленную на рис 1.2.1 кривую чистого ZnTe.

В случае замещения теллура серой S и селеном Se в ZnTe (рис. 1.2.1) наряду с большей разницей электроотрицательностей в паре S – Te имеет место и большая разница в размерах по сравнению с парой Se – Te и образования твердого раствора Zn(Mg)Te типа HMAc происходит [65].

**Таблица 1.2.1**

Электроотрицательности и тетраэдрические радиусы

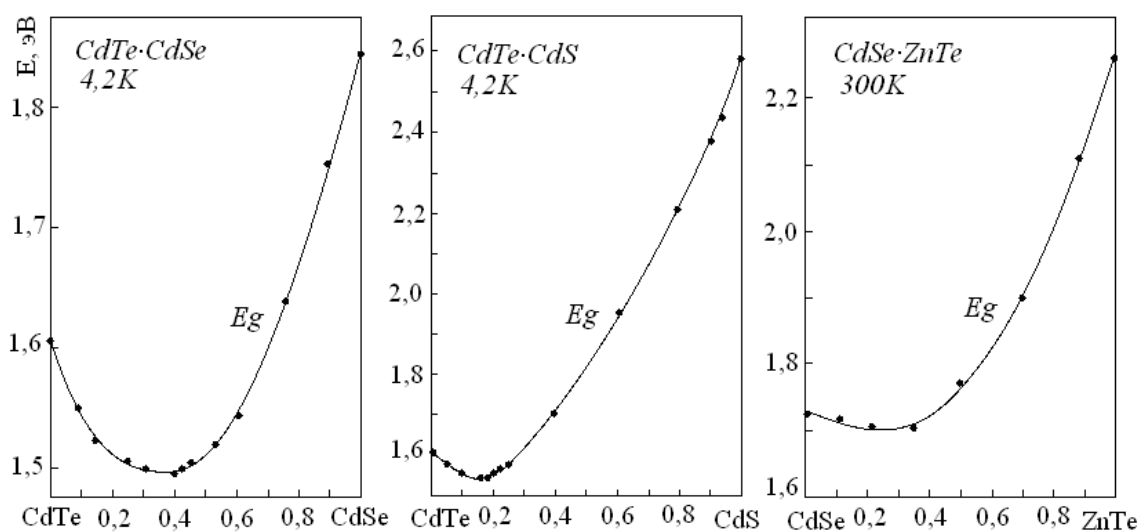
	O	S	Se	Te	Zn	Cd	Mg
$\chi$	3,44	2,58	2,55	2,10	1,65	1,69	1,31
(r, Å)	0,66	1,04	1,14	1,32	1,31	1,48	1,40

Обобщая данные таблицы 1.2.1, можно заключить, что для твердых растворов замещения в большинстве случаев разница электроотрицательностей и размеров у *катионов* значительно меньше, чем у *анионов*. Поскольку возможность локализации уровня ИЭП определяется разницей свойств атомов матрицы и примеси, то наиболее вероятно предполагать возникновение локализованных состояний на примесях анионного замещения, для которых различие в свойствах значительно.

Величины разницы электроотрицательностей  $\Delta\chi$  и размеров  $\Delta r$  определяют интенсивность взаимодействия между локализованным состоянием ИЭП и протяженными состояниями зоны проводимости, а согласно данным теории чем сильнее взаимодействие между ними, тем ближе уровень к зоне [67], что подтверждается рис.1.2.1. При сравнении (в отсутствии приложенного давления) видно, что уровень изоэлектронной примеси серы  $E_S$  расположен по отношению к краю зоны проводимости ZnTe ближе, чем уровень селена  $E_{Se}$ , в соответствии с искажениями, которые вносит примесь в решетку.

Изменить расстояние между уровнем локализованного состояния ИЭП и минимумом зоны проводимости позволяют многокомпонентные системы твердых растворов, включающие соединения с более высоко лежащими краями зоны проводимости, например при введении  $\text{MgTe}$  вместо  $\text{ZnTe}$  в твердый раствор  $\text{Zn(Mg)Te-S}$  по отношению к изоэлектронной примеси серы.

Для таких сложных систем новые представления теории ВАС [27-41,65,67,188] позволяют объяснить нетривиальное изменение запрещенной зоны квазибинарных твердых растворов анионного замещения на основе соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  и  $\text{A}^3\text{B}^5$ .



**Рис. 1.2.2.** Зависимость ширины запрещенной зоны квазибинарных твердых растворов от состава [68-70].

В них наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны как со стороны широкозонного, так и со стороны узкозонного полупроводника вблизи чистых соединений (рис.1.2.2). В настоящее время можно сказать, что все подобные системы включают ИЭП типа НМAs несмотря на неограниченную рас-

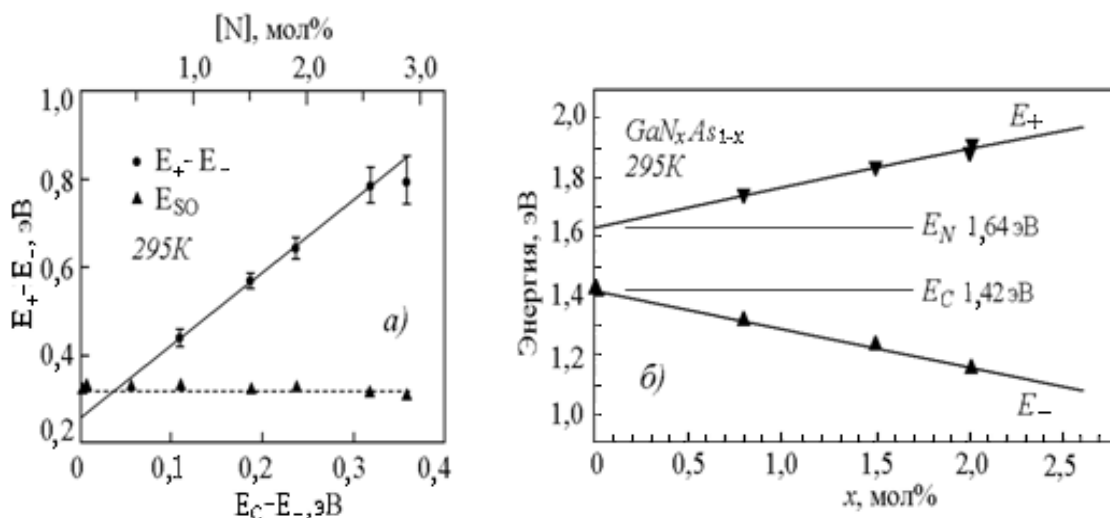
творимость компонентов. Объяснения, принятые ранее, привлекали сложные предположения об изменении постоянной решетки или длин связи анион-катион с составом, изменении электроотрицательностей компонентов при их взаимодействии в области средних составов, которые не всегда оказывались достаточными для понимания явления. Теория ВАС описывает резкое уменьшение ширины запрещенной зоны как результат изменения зонной структуры под воздействием ИЭП [35-40].

### **1.3. Глубина и положение относительно краев зон уровней изоэлектронных примесей**

В настоящее время теория дает конкретные представления о влиянии ИЭП на зонную структуру и позволяет рассчитать глубину уровней примеси типа НМАС. Кроме того, быстрое развитие этого направления привело к накоплению большого экспериментального материала.

Экспериментальные данные по исследованию спектров поглощения, отражения, фотолюминесценции и т.п. позволяют определить расположение уровней ИЭП относительно краев зон и их глубину. Поскольку наша работа в целом посвящена исследованию роли кислорода в соединениях  $A^2B^6$ , то рассмотрим изоэлектронные акцепторы  $ИЭА_{НМАС}$ , уровни которых связаны с зоной проводимости. Наиболее полно ИЭА изучены на твердых растворах III-N-V. Так, в GaAs·N и GaP·N сильно локализованные изолированные уровни примеси азота  $E_N$  существуют вблизи минимума зоны проводимости [23,71,72]. В GaP·N этот уровень появляется приблизительно на 10 мэВ ниже минимума зоны проводимости GaP [23,35,54], а в GaAs·N узкий ре-

зонансный уровень расположен приблизительно на 180 мэВ выше минимума зоны проводимости [28,71,72].



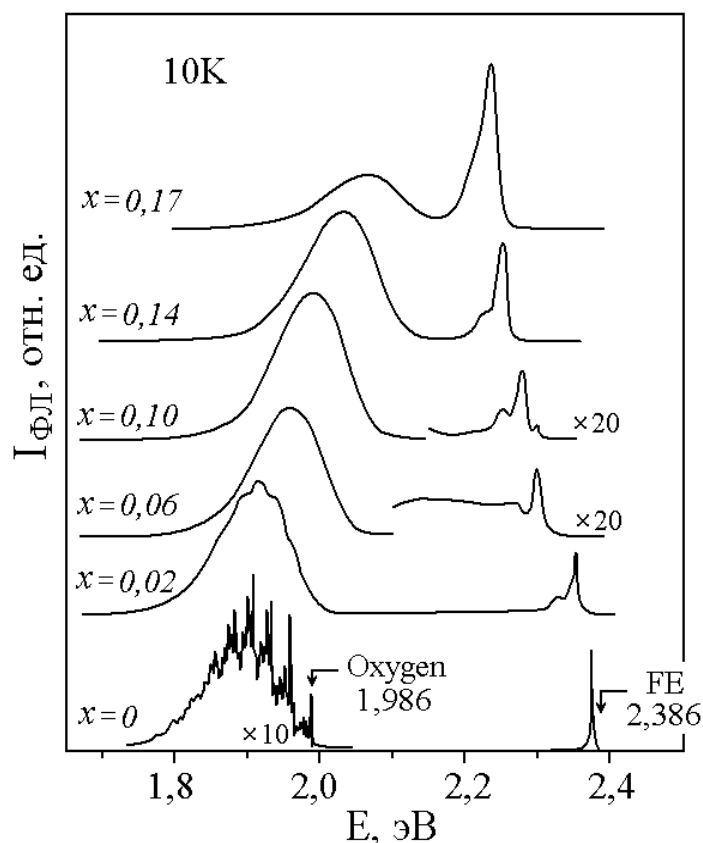
**Рис. 1.3.1.** Положение уровня  $E_N$  и краев зон при изменении концентрации ИЭП азота [36].

Определить положение уровня примеси по отношению к  $E_C$  (выше или ниже дна зоны проводимости) позволяют экспериментальные данные, например, спектры отражения, рассмотренные выше (см. разд. 1.1). По таким данным на рис. 1.3.1, а показано изменение спектрального положения полос  $E_+$  и  $E_-$ , что отражает смещение подзон с концентрацией примеси N в GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>.

По спектрам отражения, представленным на рисунке 1.1.1, отмечалось, почему при соотношении зазоров  $|E_{GaAs} - E_-| < |E_{GaAs} - E_+|$  уровень ИЭП должен лежать выше  $E_C$ . Экспериментальные данные свидетельствуют также, что величина расщепления между подзонами  $|E_+ - E_-|$  при увеличении концентрации ИЭП изменяется линейно [36,151], тогда как величина спин-орбитального расщепления валентной зоны  $\Delta_{SO}$  остается постоянной (см. рис. 1.3.1,а). На рис. 1.3.1,б изменение положе-

ния подзон  $E_+$  и  $E_-$  показано по отношению к уровню ИЭП азота  $E_{\text{НИ}}$  дну зоны проводимости  $E_C$  чистого GaAs.

В некоторых случаях положение и глубину уровня ИЭП определяют спектры излучения. Рассмотрим, например, хорошо изученный спектр ZnTe-O. Он приведен, в частности, на рис. 1.3.2 ( $x = 0$ ).



**Рис. 1.3.2.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при 10 К и изменении состава  $0 \leq x \leq 0,17$  [61].

В спектре наблюдается широкая кислородная полоса, бесфононная компонента которой соответствует 1,986 эВ при 10 К, а форма и ширина полосы или максимум при отсутствии разрешения формируются фононными репликами. Поскольку полоса свободного экситона ZnTe при 10 К расположена при 2,386 эВ, то энергетический зазор между  $E_{(\text{FE})}$  и кислородной полосой со-

ставляет  $\sim 0,4$  эВ ( $1,6 - 10\text{K}$ ). Эту величину принимают за глубину кислородного уровня  $E_0$  [61,62,66,73,74].

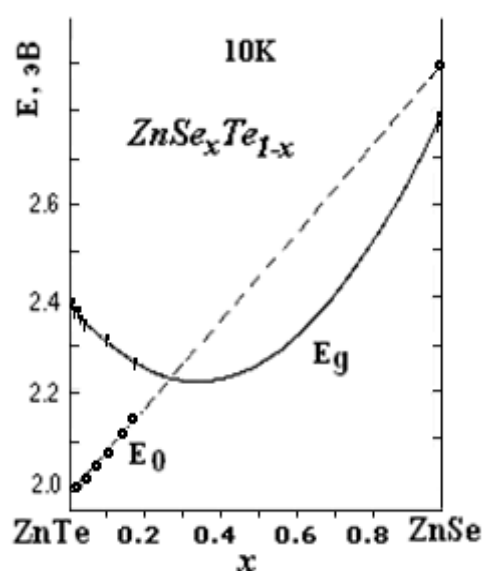
Этот же уровень при комнатной температуре в запрещенной зоне  $\text{ZnTe}$  лежит приблизительно на  $0,24$  эВ ниже дна зоны проводимости [71,74], что соответствует данным [56], так как, хотя энергия локализованного уровня примеси  $E_0$  не чувствительна к температуре, но зона проводимости  $\text{ZnTe}$  изменяется с температурой примерно на  $0,15$  эВ [67].

В ранних работах кислородная полоса, представленная на рис. 1.3.2 для  $\text{ZnTe}$ , описывалась как связанный экситон, а энергия связи его приравнивалась глубине уровня. В настоящее время имеются тенденции считать, что излучение обязано переходам  $E_0 \rightarrow E_v$ .

Информация о положении уровней ИЭП в малоисследованных соединениях может быть получена при изучении положения уровня изоэлектронной примеси в квазибинарной системе, один из компонентов которой изучен. Так, используя данные о  $\text{ZnTe}\cdot\text{O}$ , в работе [61] проведено исследование изоэлектронной примеси кислорода  $E_0$  в запрещенной зоне  $\text{ZnSe}$  на монокристаллах  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Спектры фотолюминесценции  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  приведены на рис. 1.3.2 с изменением состава от чистого  $\text{ZnTe}$  в сторону увеличения  $\text{ZnSe}$  до  $x = 0,17$ . Длинноволновый сдвиг экситона, связанного на неидентифицированных мелких акцепторах, принят в качестве репера, свидетельствующего об уменьшении ширины запрещенной зоны  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при введении Se. Сложная полоса ИЭП кислорода в  $\text{ZnTe}$  смещается при этом в противоположном направлении, свидетельствуя об уменьшении глубины уровня  $E_0$  в  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  по отношению ко дну зоны проводимости твердого раствора.

На рис. 1.3.3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  для всего диапазона составов. По экспериментальным данным рисунка 1.3.2 нанесено изменение глубины уровня кислорода  $E_0$ , которое с составом меняется линейно [61,62,64,127]. Как мы уже отмечали, уровень  $E_0$  в  $\text{ZnTe}$  лежит ниже дна зоны проводимости. Если экстраполировать данные по положению  $E_0$  до чистого  $\text{ZnSe}$ , то видим, что в  $\text{ZnSe}$  уровень кислорода должен быть расположен выше дна зоны проводимости примерно на 0,1 эВ.



**Рис. 1.3.3.** Зависимость ширины запрещенной зоны а также глубины уровня кислорода  $E_0$  от состава твердого раствора  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  [60,61].

Это согласуется с теоретическими и экспериментальными данными для кислорода в  $\text{ZnSe}$  и позволяет представить его положение в зависимости от состава твердого раствора  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Для вычисления положения уровня ИЭП используются различные численные методы [23,31,71]. Используя экспериментальные результаты зависимости спектров от давления (см. рис. 1.1.3), теория ВАС позволяет определить положение уров-



ня ИЭП. Так, экспериментальные данные, полученные в [65,67], позволили при использовании теории ВАС рассчитать локализованные уровни ИЭА серы S и селена Se в ZnTe как лежащие выше дна зоны проводимости ZnTe на 360 и 610 мэВ (см. рис. 1.2.1).

И, наконец, для полноты картины кратко коснемся влияния *изоэлектронных доноров*(ИЭД) на зонную структуру твердых растворов типа HMA<sub>s</sub>. Теория антипересекающихся зон в настоящее время успешно используется и для описания таких систем [75,76,188]. В отличие от исследуемой нами системы (ZnS-ZnSe)·O с *изоэлектронным акцептором* кислородом, уровни ИЭД располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка *валентной зоны*  $E_{\text{v}}$  и влияют на ее структуру. Кратко остановимся на этом вопросе.

В работе [75] исследования проведены на примере (ZnS-ZnSe)·Te. В случае ZnSe·Te сильно локализованный уровень изоэлектронного донора  $E_{\text{Te}}$  расположен примерно на 0,1 эВ выше потолка  $E_{\text{v}}$  валентной зоны ZnSe. Взаимодействие между локализованным состоянием ИЭД теллура с протяженными состояниями валентной зоны ZnSe приводит к *изменению валентной зоны*. В работе [75] для составов  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при  $1 > x > 0.5$ , т.е. с увеличением концентрации Te в ZnSe, описано увеличение спин-орбитального расщепления, как причина высокоэнергетического смещения потолка валентной зоны. Для составов  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при  $0.5 > x > 0$  спин-орбитальное расщепление  $\Delta_{\text{SO}}$  остается постоянным до чистого ZnTe [75]. В результате со стороны ZnSe уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора ZnSe·Te в основном определяется изменением валентной зоны. При этом имеет место BGB- эффект со стороны ZnSe и возникает вогнутая зависимость ширины запрещен-

ной зоны от состава в квазибинарной системе твердых растворов рис.1.3.3 (или рис.1.2.2).

При введении Se в ZnTe возникает сильно локализованный уровень  $E_{Se}$  ИЭА, расположенный примерно на 0,6 эВ выше дна зоны проводимости ZnTe. Это приводит к рассмотренному уже взаимодействию изоэлектронного акцептора ИЭА<sub>HMA<sub>s</sub></sub> с протяженными состояниями зоны проводимости ZnTe, инициирующему расщепление зоны проводимости и, как следствие, к уменьшению ширины запрещенной зоны  $ZnSe_xTe_{1-x}$ .

Влияние ИЭД при одновременном присутствии ИЭА на зонную структуру почти не изучено.

#### **1.4. Роль парных центров и кластеров**

Рассмотренная выше теория антипересекающихся зон основана на взаимодействии локализованных состояний изолированных ИЭА с зоной проводимости матрицы, когда возможно не учитывать взаимодействие между атомами примеси [53,67,72,77-82]. Действительно, в ряде работ приводятся данные, согласно которым возможно не учитывать образование пар или кластеров ИЭП. В частности, в [53,67] отмечается, что волновая функция N в GaAs распространяется только в пределах ближайших атомов (величина эффективного радиуса волновой функции N в GaAs приблизительно равна 2,5 Å). Принимая подобную локализацию для волновой функции изоэлектронных примесей S и Se в ZnTe·Si ZnTe·Se, предположение об отсутствии пар и тем более кластеров оправдано для концентраций ИЭП S или Se  $\leq 15$  мол% в твердых растворах ZnTe·S и ZnTe·Se.

Наряду с этим экспериментальные исследования, например, GaAs·N[72,77-82] показывают существование резонансных

нансных уровней азота вблизи края зоны проводимости из-за формирования пар. В [82] слабые линии, идентифицированные как пары с разным расстоянием между атомами N в GaAs·N, наблюдались в люминесценции при 4К и давлениях порядка 20-30 кБар. Подобные уровни предполагаются и теоретическими исследованиями [72,80,81], которые поддерживают основы модели ВАС, но обеспечивают также дополнительное понимание роли пар ИЭП в твердых растворах типа НМAs.

Так, локализованные состояния ИЭП вблизи  $k = 0$  исследовались методами резонансного туннелирования и оптической спектроскопии в нулевом магнитном поле [77,78]. Используя эти методы, Endicott и сотрудники [77,78] получили прямое подтверждение применимости модели ВАС на GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>/AlGaAs при  $x = 0,08$  мол%. Они подтвердили, что в квантовой яме минимумы возникающих дополнительных подзон совпадают с рассчитанным по теории ВАС.

Таким образом, при низких концентрациях ИЭП ( $< 0,4$  мол%) форма расчетных подзон зоны проводимости может быть описана простой моделью ВАС [28,31], вовлекающей только изолированные атомы N. Это позволяет при  $k = 0$  согласно модели ВАС определять изменение ширины запрещенной зоны по изменению спектров поглощения или отражения.

При высоких концентрациях азота ( $x \geq 0,4$  мол% в GaAs·N) из-за сильного опускания зоны проводимости, инициированного изолированными атомами азота, уровень  $E_-$  практически сливается с состояниями ближних пар N-N. Это приводит к смешению и гибридизации между  $E_-$  и состояниями ближних пар N-N.

Следует отметить, что характер состояний подзон  $E_+$  и  $E_-$  зависит от  $k$  вектора. При  $k$ , отличающихся от 0, подзоны с увели-

чением  $\mathbf{k}$  становятся более делокализованными, приобретают характер протяженных состояний [31,77,78]. Кривые  $E(\mathbf{k})$  указывают на взаимодействие подзон проводимости уже с двумя локализованными уровнями: не только с изолированными атомами N, но также и с локализованными состояниями ближних пар N-N [72,77,78,80-81].

Из вышеизложенного можно заключить, что несмотря на влияние пар и кластеров ИЭП при  $\mathbf{k}$ , отличающемся от 0, на зонную структуру твердых растворов типа HMA<sub>s</sub>, применение двухуровневой модели ВАС при  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  оправдано.

## **Глава 2. Оптические свойства $\text{ZnS(O)}$ и $\text{ZnSe(O)}$ с позиций теории антипересекающихся зон**

### **2.1. Иницированное кислородом аномальное уменьшение ширины запрещенной зоны на примере $\text{ZnS(O)}$**

Кислород как изоэлектронная примесь (ИЭП) обладает наибольшей разницей электроотрицательностей и размеров при замещении элементов VI подгруппы S-Se-Te в соединениях  $\text{A}^2\text{B}^6$  (см. табл.1.2.1). Кислород является изоэлектронным акцептором (ИЭА) по отношению к остальным элементам VI подгруппы. В соответствии с большой разницей в свойствах, анионное замещение типа  $\text{O}_\text{S}$  приводит и к большим искажениям в структуре. Такие примеси объединены понятием HMA's (highly mismatched alloys). Для них характерна ограниченная растворимость и значительное уменьшение ширины запрещенной зоны основы на сотни мэВ. В частности, в системе  $\text{ZnS-ZnO}$  предельная растворимость кислорода в  $\text{ZnS}$ - не превышает 1,3 (s) - 2 (w) мол%, а  $\text{S}_\text{O}$  в  $\text{ZnO}$  – 0,3 мол% [3,11].

Согласно описанной выше теории антипересекающихся зон (ВАС) предполагается взаимодействие локализованных состояний кислорода с протяженными зонными состояниями, снятие вырождения и расщепление зоны проводимости на две подзоны.

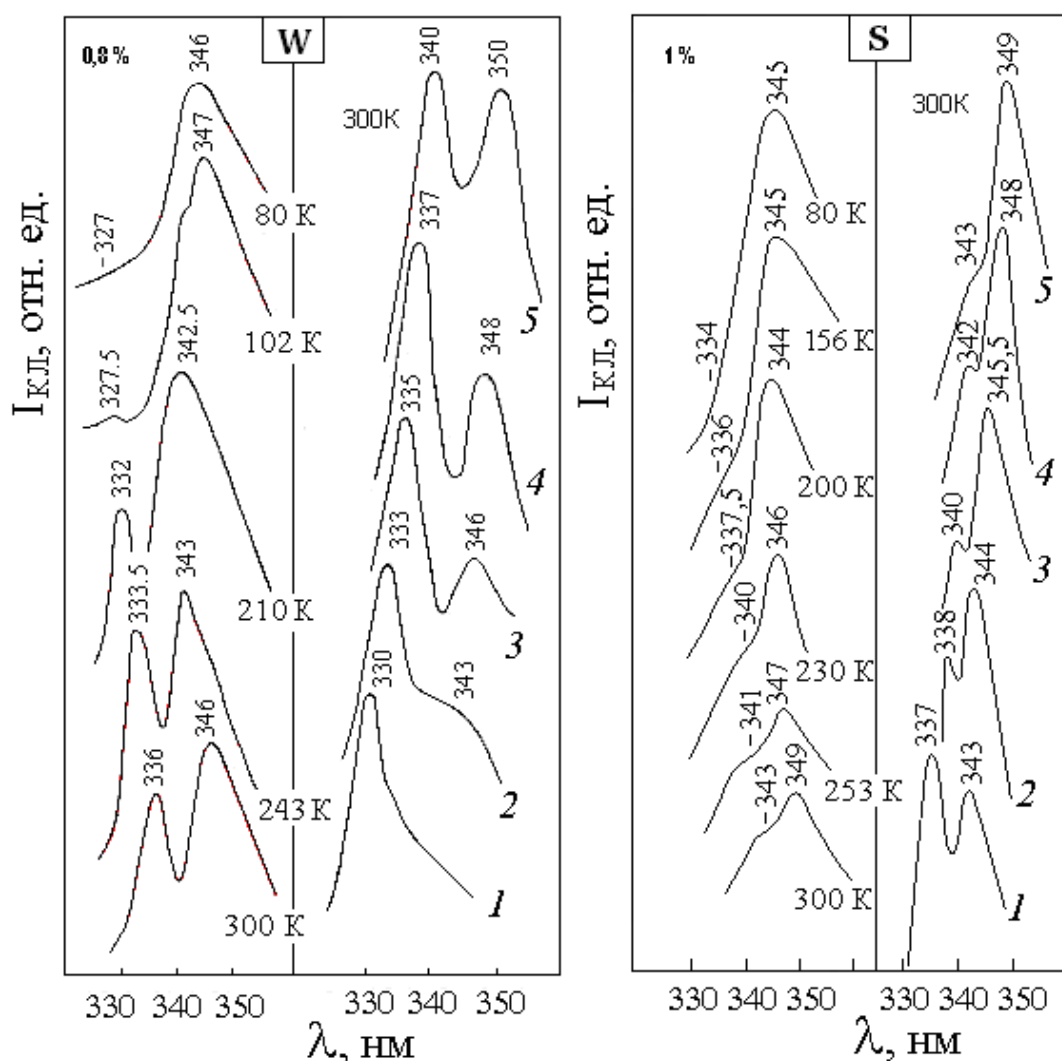
Исследование влияния легирования кислородом на уменьшение ширины запрещенной зоны  $\text{ZnS}$  проведено и описано в [9,11,22,204] для сфалерита  $\alpha\text{-ZnS(s)}$  и вюрцита  $\beta\text{-ZnS(w)}$ . Рассмотрим это явление, описанное в работе [22], для порошков сфалерита марки “ для люминофоров”, прошедших ампульный отжиг при избытке цинка с закалкой. Исходные препараты со-

держали сульфат цинка, который, разлагаясь при отжиге, равномерно по объему легировал кислородом ZnS. Концентрация растворенного кислорода  $[O_s]$  определялась по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа [11]. Кроме того, для сравнения концентрация кислорода  $[O]_{\text{общ}}$  оценивалась по результатам нейтронно-активационного [10,11], газохроматографического [12] и химического фазового анализов на препаратах, обработанных после отжига уксусной кислотой для удаления поверхностного оксида [8]. В работе [22] для порошков ZnS Zn, равномерно легированных, постулировано, что  $[O_s] = [O]_{\text{общ}}$ .

Ширина запрещенной зоны оценивалась по экситонным спектрам катодолюминесценции по методике КЛ-М1, отражения и поглощения при 80 и 300 К, описанных в разд. 3.3 [11,83,84].

На рис. 2.1.1 приведены спектры КЛ, образцов с разной концентрацией растворенного кислорода. Показана динамика изменения спектров с температурой при постоянной концентрации кислорода: 0,8(w) и 1,0(s) мол%. При 300 К приведена концентрационная зависимость спектров катодолюминесценции.

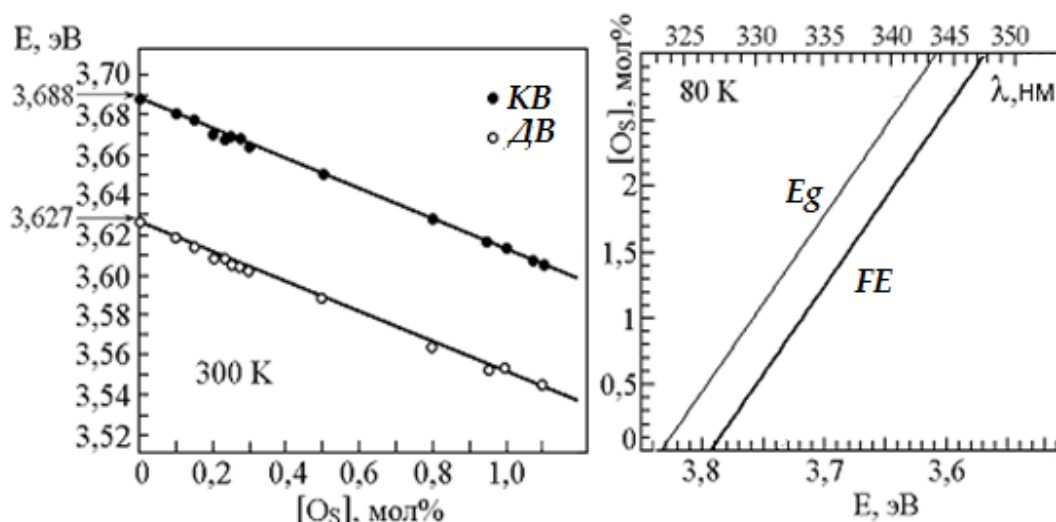
Как видно, при низких температурах (~80 К) наблюдается наложение краевого свечения на экситонную область спектра. После загасания интенсивного краевого свечения в области ~340 нм (при  $T > 200$  К) с повышением температуры до комнатной выделяются две экситонные полосы. Спектральное положение и относительная интенсивность их зависят от концентрации кислорода. Это более наглядно представлено сопоставлением спектров при 300 К. Видно, что для малой  $[O]$  превалирует KB полоса (полуширина ~50 мэВ). Увеличение концентрации кислорода ведет к усилению ДВ полосы, полуширина которой ~70-80 мэВ и также увеличивается с  $[O]$ .



**Рис. 2.1.1.** Экситонные спектры КЛ-М1 порошков вюрцита (w) и сфалерита (s) ZnS(O). Температурная зависимость при постоянной концентрации кислорода: 0,8(w) и 1,0(s) мол % и концентрационная зависимость при 300 К – кривые 2 – 5. Содержание кислорода: (1) – 0,1(s), 0,06(w); (2) – 0,3(s), 0,4 (w); (3) – 0,5(s), 0,8(w); (4) – 0,8(s), 1.0 (w); (5) – 1,0(s), 1,25(w) мол % [O<sub>s</sub>].

В уширение полос, возможно, определенный вклад вносит дефектность, связанная с избытком цинка в препаратах, полученных в ампулах при избыточном давлении паров цинка [22]. Интенсивность всех полос при 300 К несколько уменьшается с увеличением уровня легирования.

Следует отметить, что в видимой области спектров катодолюминесценции порошков ZnS, легированных кислородом с избытком Zn (см. рис.2.1.1), при низком уровне фотовозбуждения, когда не промеряются экситонные полосы, превалировало сильнее SA свечение с максимумом ~445 нм (80K). При этом интенсивность этого свечения с увеличением  $[O]_{\text{общ}}$  усиливалась.



**Рис. 2.1.2.** Смещение полос KB и ДВ полос катодолюминесценции сфалерита в зависимости от концентрации кислорода

**Рис. 2.1.3.** Изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  ( $E$  по теории ВАС) с концентрацией растворенного кислорода, а также смещение  $FE_{ZnS \cdot O}$ . Энергия связи свободного экситона ZnS 40 мэВ.

На рис. 2.1.2 показано смещение KB и ДВ полос КЛ сфалерита с увеличением  $[O]$  по данным рис. 2.1.1 при 300K. Смещение практически линейное. Величина смещения определена в [22]. как 75 мэВ (s) - 90 мэВ (w) на 1 мол% кислорода. При  $[O_S]$ , стремящейся к нулю, положение KB полосы КЛ соответствует свободному экситону “бескислородного” ZnS - для сфалерита



336,18 нм (3,688 эВ) при 300К. Это определило КВ полосу как свободный экситон (FE) твердого раствора ZnS(O) .<sup>1</sup>

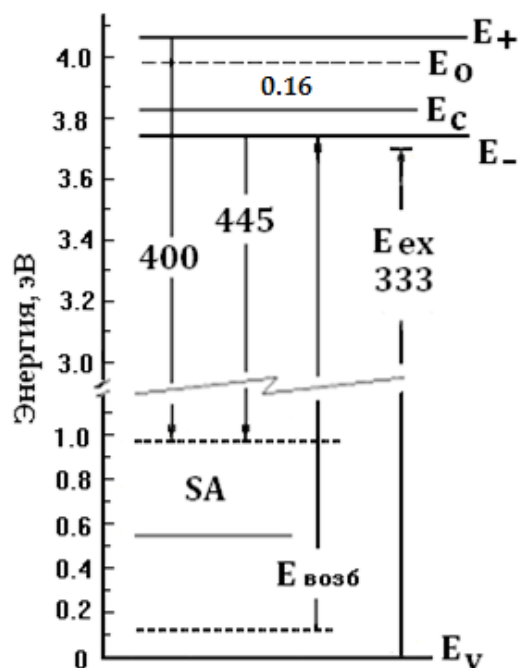
Изменение ширины запрещенной зоны по смещению КВ полосы КЛ сфалерита показано на рис. 2.1.3 при 80 К<sup>2</sup>. Эксперимент определяет уменьшение ширины запрещенной зоны ZnS(O) порядка сотни мэВ на 1 мол% кислорода. На основе теории ВАС это объясняется резким опусканием подзоны E<sub>-</sub>, образованной протяженными состояниями зоны проводимости [28,31,35,39,40,50,72].

Рассмотрим полученные нами экспериментальные результаты с позиций зонной модели сфалерита ZnS(O), построенной в соответствии с теорией антипересекающихся зон (рис. 2.1.4). Ширина запрещенной зоны на рис. 2.1.4 для “бескислородного” сфалерита при 80К принята равной 3.833эВ. Смещение краев зон E<sub>C</sub> → E<sub>-</sub> и E<sub>0</sub> → E<sub>+</sub> согласно [36] линейное. На рис. 2.1.4 оно рассчитано на 1 мол% кислорода при величине смещения 75 мэВ. Положение кислородного уровня E<sub>0</sub> = 0.16эВ от E<sub>C</sub> нанесено, как и полосы синего SA излучения по данным, которые обсуждаются далее в разд. 2.2. Рекомбинационные акцепторные уровни кислородных комплексов известны для SA свечения ZnS из литературы [1].

---

<sup>11</sup> ДВ полоса КЛ приписывалась связанному экситону [21,22,83,123,139]. Выяснение истинной природы ДВ полосы требует дополнительных данных эксперимента. описанных в главах 2- 3 настоящей работы.

<sup>2</sup> Пересчет положения экситонных полос с температурой (от 300 до 80 К) осуществлялся с помощью эмпирических формул Варшни [169].



**Рис. 2.1.4.** Зонная модель сфалерита ZnS(O) по теории антипересекающихся зон при  $[O_S] = 1$  мол % и 80 K.

Согласно приведенной на рис. 2.1.4 зонной модели сфалерита ZnS(O), рассмотренные выше КВ полосы экситонного излучения на порошках твердых растворов ZnS(O) рис. 2.1.1), связаны с возникающей при введении кислорода  $O_S$  подзоной  $E_-$  и соответствуют переходам  $E_- \rightarrow E_V$ .

Изменения ширины запрещенной зоны, которые проявляются в КЛ, имеют место также в поглощении и отражении.

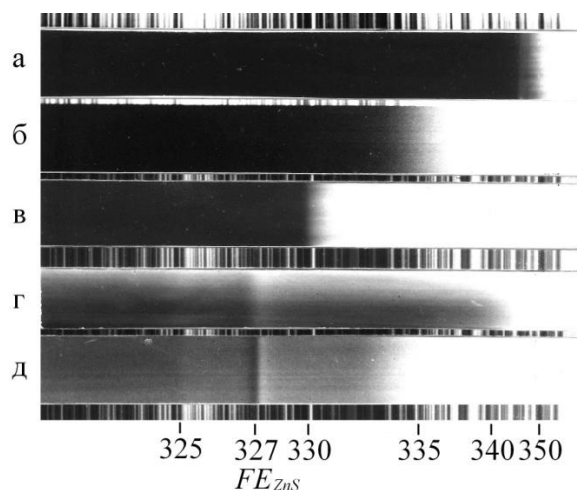
Так, нетривиальное значительное ДВ смещение края абсорбции мы наблюдали при изучении экситонных спектров фотографической методикой на ИСП-28 при 77 K. Такие спектрограммы для гидротермальных монокристаллов ZnS(O) приведены на рис. 2.1.5.

Как видно из рис. 2.1.5, край фундаментального поглощения чистого ZnS, положение которого определяет свободный экситон  $FE_{ZnS}$  (327 нм при 77K) смещен в ДВ сторону до 350 нм или

333 нм в спектрах отражения (рис. 2.1.5, д-г). При этом просматривается и основная экситонная полоса  $\sim 327$  нм.

В спектрах поглощения (рис. 2.1.5, а-в) ДВ смещение края еще ярче выражено и соответствует 335, 340 или 350 нм. Назовем край, возникающий на спектрограммах при растворении кислорода в сульфиде цинка, “краем дополнительного поглощения” (КДП) по сравнению с краем бескислородного ZnS.

Присутствие в спектрах, чаще отражения, одновременно  $FE_{ZnS}$  и  $КДП_{ZnS \cdot O}$  подобно присутствию двух полос КЛ, описанных ранее для ZnS(O) (см. рис. 2.1.1). При этом они не получают объяснения как экситонные переходы из двух подзон расщепленной при введении кислорода зоны проводимости, поскольку расстояние между полосами составляет  $\sim 60$  мэВ(s) и 100 мэВ(w). Это значительно меньше зазора ( $E_+ - E_-$ ), который к тому же изменяется для ZnS(O) с концентрацией растворенного кислорода и при  $[O_s] = 1$  мол% превышает 300 мэВ (см. рис. 2.1.4).



**Рис. 2.1.5.** Спектрограммы (фото) гидротермальных монокристаллов ZnS(O) при 77 К, характеризующие смещение края абсорбции в поглощении (а – в) и отражении (г, д). Реперы нанесены по спектру Fe.

Из сравнения спектров поглощения и отражения одного и того же кристалла на спектрограмме, например, “г” и “а” рис. 2.1.5, можно заметить более длинноволновое смещение КДП в поглощении, чем в отражении. Эти эффекты, по-видимому, свидетельствуют о неоднородности образцов, т.е. определяются неоднородным распределением кислорода (см. главу 3).

На спектрограммах отражения отмечается КВ уширение FE экситонных полос (г) при больших [O]. Часто на одной и той же спектрограмме наблюдаются два края дополнительного поглощения. Возможно, что в поглощении выявляются скопления в объеме кристалла с [O<sub>s</sub>] ~ 2,2 - 3,4 мол %. Наиболее длинноволновое положение КДП на спектрограммах рис.2.1.5 соответствует области 348 - 353 нм.

Величина поглощения тонких полированных пластин монокристаллического ZnS(O) в области КДП, измеренная фотометрической методикой, порядка собственного.

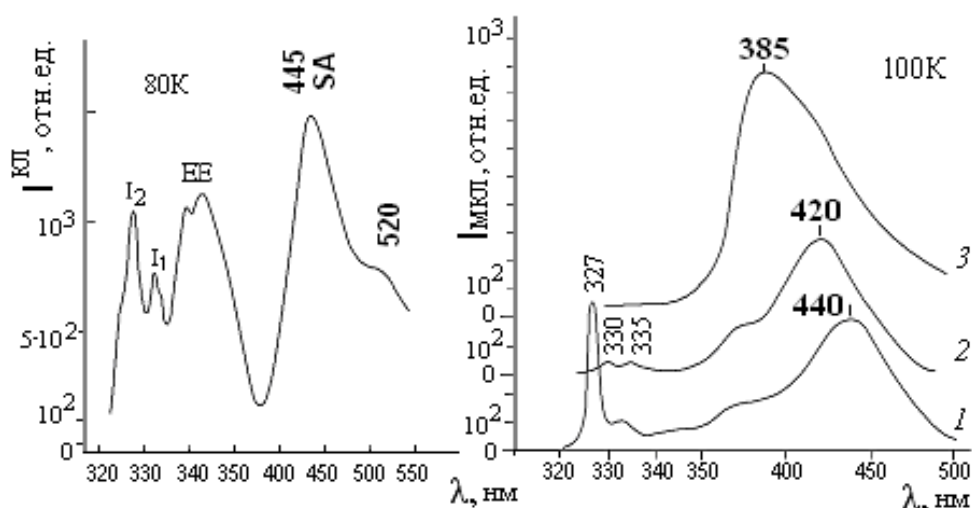
## 2.2. Самоактивированное SA свечение ZnS и ZnSe

Изменения зонной структуры при легировании кислородом должны самым существенным образом повлиять на спектры самоактивированной люминесценции не легированных специально соединений ZnS и ZnSe. По данным предшествующих исследований [6,11,83,87,98,103-108,204] самоактивированное излучение связано с присутствием и концентрацией кислорода в кристаллах. При этом следует разделять SAL и SA самоактивированное свечение [92,100-102]. Рассматриваемое в этом разделе SA свечение, как было установлено [6,11,16,83,100-108],

включает кислород в составе центра люминесценции и превалирует при максимуме растворенного  $O_S$  кислорода в образцах с избытком цинка.

**Сульфид цинка.** Согласно представлениям [11] кислород в самоактивированном ZnS с избытком цинка определяет синее SA свечение. Приведем результаты исследования этого свечения на выращенном с избытком цинка особо чистом CVD-ZnS – сфалерите [22,98,104]. Содержание иновалентных примесей в материале на уровне  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , так что кислород является единственной примесью, присутствующей в больших концентрациях  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 2.2.1 представлен типичный спектр КЛ сфалерита.



**Рис. 2.2.1.** Спектры КЛ-M1 скола монокристалла CVD-ZnS. Темп возбуждения  $G=10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Рис. 2.2.2.** Спектры МКЛ монокристалла ZnS, выращенного из расплава: исходного (1), после ионного легирования кислородом дозой  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  и отжига (2 и 3 – разные участки слоя); темп возбуждения  $G=10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Образец CVD ZnS выращен в сероводороде с избытком цинка при использовании неочищенного от кислорода газа. Как

видно, выделяется полоса КЛ 445 нм<sup>3</sup>. В разд. 2.1 указывалось, что введение кислорода усиливает по интенсивности это СА свечение ZnS. Связь синего самоактивированного СА свечения сфалерита с кислородом отмечалась в целом ряде работ [6,11,83,87,92,98,100-106].

В спектрах микрокатодолюминесценции (МКЛ), измеренных в растровом электронном микроскопе, обнаружена, кроме синей, вторая полоса СА самоактивированного свечения ZnS ~385-390 нм (рис. 2.2.2). Она усиливается при введении кислорода ионной имплантацией и с [O] испытывает КВ смещение. Максимальное смещение при локальной съемке участков, содержащих наибольшее количество растворенного кислорода (по данным COMPO в РЭМ), достигает 380 нм.

Согласно [11,87] такая же полоса возникала при отжиге различных монокристаллов в парах Zn, при направленной пластической деформации [203], при облучении нейтронами и др. Свечение присутствовало на свежих сколах и не исчезало при травлении. Природа КВ полосы объяснения не получила, хотя с позиций теории ВАС появление ее вполне закономерно (см. рис. 2.1.4).

Дополнительная информация о двух полосах самоактивированного СА излучения была получена на газостатированных (ГС) конденсатах CVD-ZnS (рис. 2.2.3) [98,104]. Газостатирование проводилось с интенсификацией процесса: за счет давления порядка 960-1000 атм, температуры 900-1050°C и времени до 22 ч. Как оказалось, при высокой температуре и давлении увеличение скорости диффузии приводит к перекристаллиза-

---

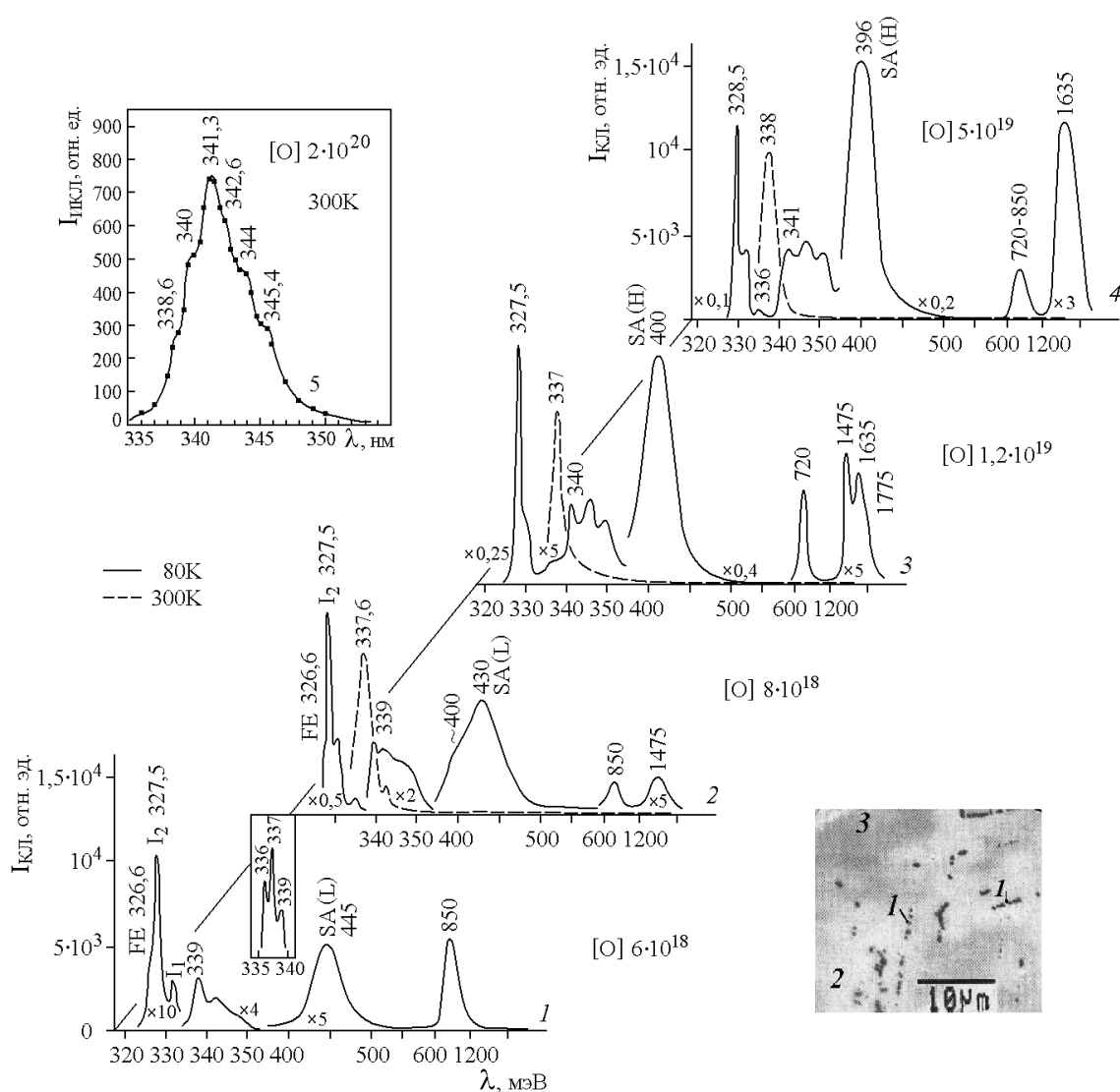
<sup>3</sup> В работах [22,83,98,104,109] описана связь СА свечения ZnS с сопутствующей экситонной полосой I<sub>1</sub> (рис. 2.3.1). Эта экситонная полоса первоначально получила объяснение как связанный экситон на СА центрах [21], но в настоящее время возможна другая ее интерпретация в свете результатов, приведенных в части III данной работы или в [111].

ции, способствует выходу межузельного цинка  $Zn_i$  из объема зерен и вхождению кислорода в узлы решетки  $ZnS$  с заполнением вакансий серы [22]. Длинноволновое смещение экситонных полос FE при 300 K подтверждало увеличение количества растворенного кислорода при ГС.

На рис. 2.2.3 [104] SA свечение исходного монокристалла, представлено синей полосой КЛ 445 нм. В результате газостатирования наблюдалось нетривиальное изменение SA свечения  $ZnS$ , а именно: наряду с уменьшением по интенсивности длинноволновой (L) полосы 445 нм возникала интенсивная коротковолновая (H) компонента SA, которая смещалась в высокоэнергетическую сторону с увеличением концентрации растворенного кислорода: 410  $\rightarrow$  400  $\rightarrow$  396 нм (рис. 2.2.3).

По данным предшествующих исследований наличие в решетке мелкого собственного донора  $Zn_i^\bullet$  обычно способствует усилению SA полосы 445 нм. Это связано с соответствующим составом кристалла, участием акцепторного комплекса  $\{O_S \cdot Zn_i^\bullet \cdot V_{Zn}^{//}\}'$  и даже возможностью последнего давать донорно-акцепторные пары с  $Zn_i^\bullet$  [92].

При повышенных давлениях ГС межузельный цинк  $Zn_i^\bullet$  выводится из решетки, чтобы уменьшить объем ячейки [112], что может приводить к ослаблению SA полосы 445 нм. При этом усиление и высокоэнергетический сдвиг KB составляющей при ГС может быть связано с увеличением количества растворенного кислорода в кристалле.

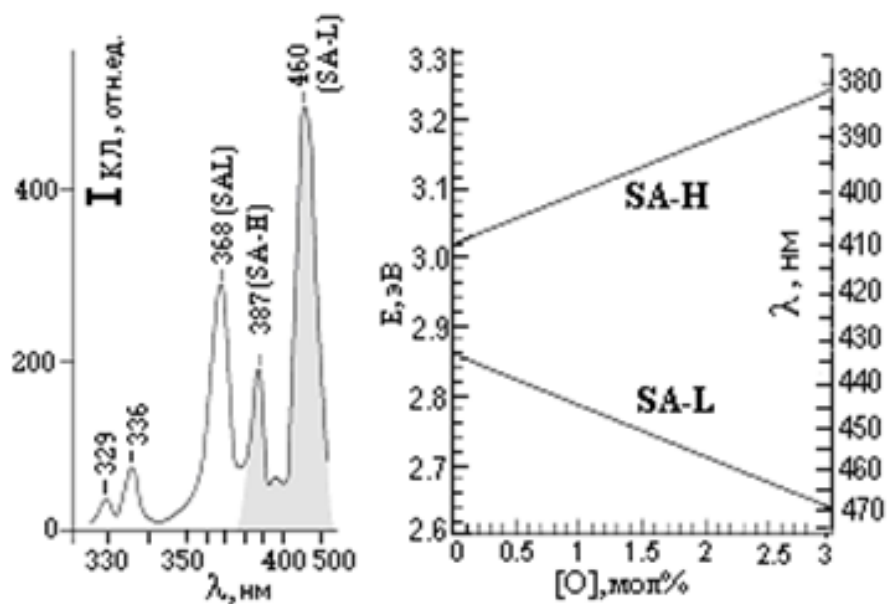


**Рис. 2.2.3.** Спектры КЛ(M1) при  $G = 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  образцов CVD-ZnS: 1 – исходного, (2 → 4) – газостатированных при 1500 атм и температурах  $940 \rightarrow 1060^\circ\text{C}$  [104]. Содержание кислорода  $[O]_{\text{общ}}$  в  $\text{см}^{-3}$  дано на рисунке. На вставках: кривой 1 приведен экситонный спектр исходного кристалла при 300 К, а кривая 5 на верхней вставке соответствует экситонному спектру импульсной КЛ при 300 К, снятому из объема ГС кристалла (см. разд.3.4). На нижней вставке – микрофото участка кристалла после ГС в режиме COMPO РЭМ, показаны выделения(1), очищенные участки кристалла, из которых примесь вышла в выделения(2), области нераспавшегося твердого раствора  $\text{ZnS} \cdot \text{O}$  (3).



Одновременно обе полосы SA свечения: ДВ (или L) и КВ (или Н) мы наблюдали при исследовании электронным зондом в РЭМ *гидротермальных* монокристаллов – сфалерита ZnS. В них кислород растворяется при повышенных давлениях в процессе роста [11,103,110,113]. Такие спектры МКЛ получены из областей кислородных скоплений. Повышенное содержание кислорода  $[O_s]$  в них подтверждается в режиме COMPO РЭМ, как и локальной съемкой микрокатодолюминесценции.

Остановимся, в связи с этим, на описании спектров гидротермальных сфалеритов. Для примера один из спектров МКЛ приведен на рис. 2.2.4 при 100 К для “щелочного” ZnS с неоднородностями



**Рис. 2.2.4.** Спектр МКЛ при 100К “щелочного” сфалерита ZnS с неоднородностями. Интенсивность возбуждения  $10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Рис. 2.2.5.** Положения полос L и H компонент SA свечения от концентрации  $[O_s]$  при 80К и  $E_{SA} 0,95 \text{ эВ}$ .

Экситонные полосы для таких сильно легированных дефектных областей ослаблены. Полоса 368 нм обязана составом, близким к ZnO [203].

Расстояние между L и H компонентами SA свечения и спектральное положение их изменяются с  $[O_S]$ . Примеры представлены в табл. 2.2.1 по спектрам МКЛ “щелочных” сфалеритов при локальной съемке в РЭМ областей кислородных скоплений с повышенной  $[O_S]$ . Условия роста кристаллов определены скоростью и направлением роста. На несовершенствах гидротермальных “щелочных” сфалеритов [113] концентрация  $[O_S]$  может достигать 1,5 – 2,2 мол%.

**Таблица 2.2.1**

Положение H и L составляющих SA свечения

Условия роста		$\lambda$ , нм (эВ) при 100 К		[Os] $\times 10^{20}$ , $\text{см}^{-3}$
[hkl]	V, мм/сут	SA		
		H	L	
[100]	0,114	387 (3,204)	460 (2,695)	5,5
[100]	0,114	393 (3,155)	450 (2,755)	4
[110]	0,130	410 (3,024)	440 (2,818)	0,5

Величины расщепления  $\Delta E = H - L$  от концентрации  $[O_S]$ , полученные при исследовании многочисленных спектров гидротермальных сфалеритов, представлены схемой рис. 2.2.5 в соответствии с линейной зависимостью [36]. Они соответствуют инициированному растворенным кислородом расщеплению зо-

ны проводимости на две подзоны:  $E_+$  и  $E_-$ . Смещение  $E_-$  (от  $E_c$ ) с  $[O_S]$  взято по нашим экспериментальным данным изменения ширины запрещенной зоны сфалерита  $ZnS$ , составляющего 75 мэВ на 1 моль% (см. разд. 2.1)

На основании эксперимента определено отсутствовавшее в литературе для  $ZnS$  положение кислородного уровня  $E_o$ . Оно выявляется при  $[O_S] \rightarrow 0$  (рис. 2.2.5) как величина расщепления  $E_+ - E_-$  и определяет положение уровня  $E_o$  как 0,16 эВ выше  $E_c$ .

Данные подтверждаются исследованиями пропускания таких образцов в ИК области спектра  $ZnS$  (см. разд. 2.2 [114]), по интенсивной узкой полосе поглощения ( $\sim 6$  мкм), которая может быть сопоставлена переходам  $E_- \rightarrow E_+$  при  $[O_S]$ , близкой к нулю.

Таким образом, возникновение двух (H и L) компонент SA свечения получает объяснение с привлечением теории антипересекающихся зон ВАС, предполагающей расщепление под воздействием примеси кислорода зоны проводимости на две антипересекающиеся подзоны. Эти результаты использованы при построении зонной модели, представленной для кристаллов  $ZnS \cdot O$  с концентрацией  $[O_S] \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  на рис. 2.1.4.

Вернемся к образцам особо чистого CVD- $ZnS$ , выращенного с избытком  $Zn$  (рис. 2.2.3) [98,104]. На них была изучена неоднородность распределения кислорода в образцах и мест его локализации. Исследование микроструктуры в РЭМ показало, что исходные образцы очень мелкодисперсны, протяженные кристаллиты, составляющие основу конденсата, имеют поперечный размер  $\sim 2$  мкм. Режим COMPO РЭМ не выделяет кислородосодержащих скоплений в таком конгломерате, хотя возможно повышенное содержание его в межзеренной субстанции.

Газостатирование приводит к перекристаллизации: наряду с некоторым увеличением размеров исходных кристаллитов растут крупные кристаллы до 1000 мкм за счет мелкой фракции.

После ГС отмечается небольшой, порядка 20(30) мэВ, длинноволновый сдвиг экситонных полос КЛ<sup>4</sup> (кривые 1→4, рис. 2.2.3), свидетельствующий об увеличении концентрации растворенного кислорода в кристаллах. Количество кислорода, соответствующее смещению экситонных полос КЛ, равно  $[O_s] \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , как например, для спектра 4 рис. 2.2.3. Примерно такое же общее содержание кислорода  $[O]_{\text{общ}}$  дает анализ ХГХ.

Однако о количестве растворенного  $[O_s]$  в том же образце можно судить и по SA свечению, как это показано на рис. 2.2.5. Тогда, например, положение полосы SA-H 400 нм, соответствует концентрации  $[O_s] 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Экситонные полосы КЛ ZnS·O для такой  $[O_s]$  должны наблюдаться при 80 К: свободный экситон ~336 нм и  $I_1 \sim 341 \text{ нм}$ . Как видно из рис. 2.2.3 – именно такие полосы мы и наблюдаем в прикраевой области (кривая 4).

С целью получения сведений о неоднородности состава в объеме зерен CVD-ZnS проведены также исследования спектров импульсной катодолюминесценции ИКЛ [22,98,104,138] для тех же сколов. При съемке спектров ИКЛ энергия электронного пучка составляла 400 кэВ,  $G = 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , глубина информационного слоя порядка 200 мкм, так что информация соответствует глубинным частям зерна. Спектр ИКЛ при 300 К представлен единственной экситонной полосой 341 нм (рис. 2.2.3, кривая 5). Спектрально экситонная полоса 341 нм совпадает с  $I_1$ -“связанным экситоном” выявленным ранее [21]. Она

---

<sup>4</sup> Съемка КЛ осуществлялась в широком пучке при малой глубине информационного слоя, что соответствует методике КЛ(M1) – см. 3 главу.

определяет концентрацию  $[O_S]$ , такую же как H-полосы SA свечения, т.е. много выше, чем дают экситонные полосы КЛ при малой глубине информационного слоя [111, 84].

Разницу в концентрации  $O_S$ , полученную из одного и того же спектра, следует отнести к неоднородному распределению кислорода, в частности, к образованию при ГС **скоплений**, где кислород присутствует в больших концентрациях в составе твердого раствора  $ZnS \cdot O$  и даже  $ZnO \cdot S$ .

Поскольку  $[O]_{\text{общ}}$  примерно соответствует  $[O_S]$ , полученной из смещения экситонных спектров КЛ, то, очевидно, что в объеме включений мало, хотя они и определяют ведущие полосы спектра КЛ:  $I_1 \sim 340$  нм; H-SA  $\sim 396$ -400 нм, ИКЛ  $\sim 341$  нм.

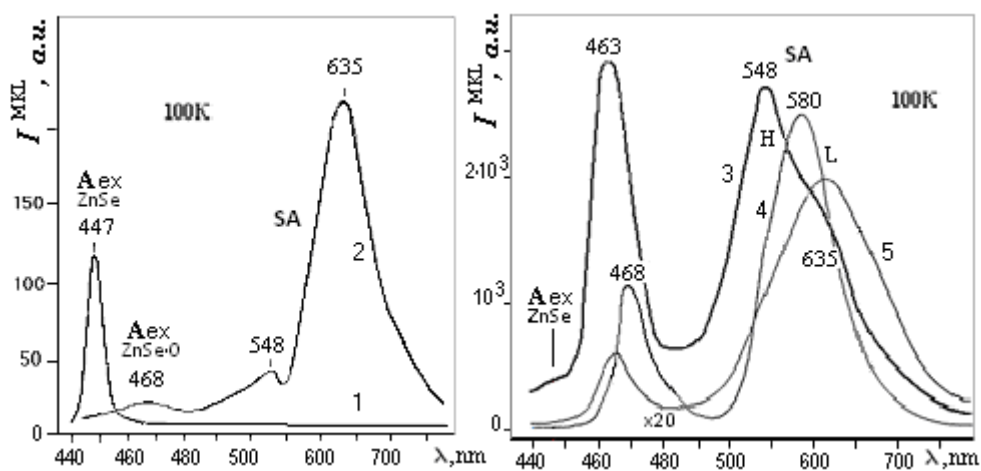
Действительно, мы наблюдали присутствие мелких выделений, обогащенных кислородом. На нижней вставке к рис. 2.2.3 приведено характерное микрофото участка скола кристалла после ГС, однако такая картина не отражает весь просматриваемый в РЭМ скол, а наблюдается лишь в отдельных местах и сравнительно редко.

Роль кислородных *скоплений* в объеме, повидимому, определяет и особенности спектров  $ZnO \cdot S$ , выявленных ранее и описанных в разд.2.1 (рис. 2.1.1, 2.1.5).

**Селенид цинка.** Самоактивированное SA свечение  $ZnSe$  хорошо известно как широкая оранжевая полоса 600 - 630 нм [1, 102,105,106,115-118,152]. По аналогии с  $ZnS$  свечение связывалось с комплексами собственных дефектов. Авторы [92, 115-117, 200] считают, что центр самоактивированного оранжевого излучения  $ZnSe$  включает кислород, который стабилизирует комплексы собственных точечных дефектов (СТД). Подход к

изучению оптических свойств соединений  $A^2B^6$  с учетом присутствия в них фоновой примеси кислорода, инициирующего расщепление зоны проводимости [39,40,119], существенно расширяет представления о процессах, определяющих специфику спектров самоактивированного свечения  $ZnSe(O)$  [83,100, 106,119-121].

Исследования влияния кислорода на спектры СА свечения  $ZnSe(O)$  проведены для ионнолегированных кислородом монокристаллах  $ZnSe$ , выращенных из расплава с избытком цинка. Кислород вводился при температуре 300 К и энергии 300 кэВ до расчетной концентрации  $[O] = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  с последующим отжигом образцов при 400°C 0,5 ч [116,117]. Спектры МКЛ исследованы в РЭМ при 100К и интенсивности возбуждения  $5 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Спектры приведены на рис.2.2.6.



**Рис. 2.2.6.** Спектры МКЛ исходного монокристалла  $ZnSe$  (1), усредненного участка ионнолегированного кислородом слоя (2) и разных по контрасту в РЭМ участков (3-5). Интенсивность возбуждения  $G = 5 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Как видно из рисунка, при внедрении кислорода возникает обычное самоактивированное свечение  $ZnSe$  600 - 635 нм и вторая полоса ~ 540 – 550 нм (кривая 2). Природа зеленой по-

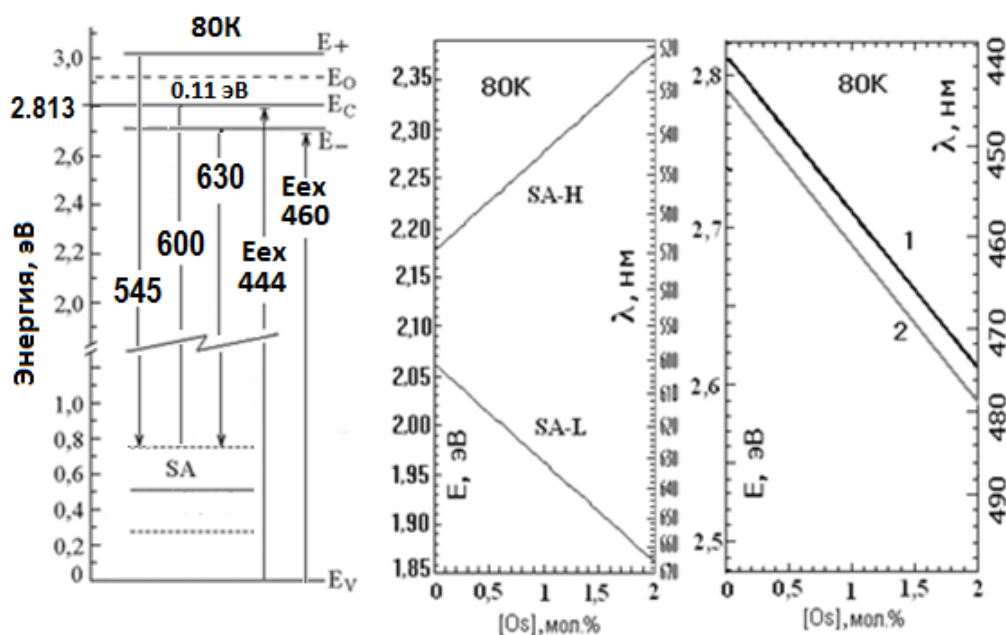
лосы  $\sim 540$  нм до настоящего времени не ясна и поэтому часто ее связывают с примесью Cu.

Локальная съемка отдельных участков ионнолегированного слоя в РЭМ показала, что КВ компонента SA свечения присутствует в спектрах достаточно чистого ZnSe и даже превалирует (рис. 2.2.6, кривая 3).

Спектры подтверждают неоднородность слоя. Из сравнения кривых 3, 4 и 5, приведенных на рис. 2.2.6, можно заключить также, что неидентифицированная полоса 580 нм, которая часто отмечалась в спектрах люминесценции ZnSe, возникает при наложении КВ и ДВ компонент SA свечения. Последнее возможно, видимо, в случае не столь значительных  $[O_S]$  и вследствие сравнительно меньшего по сравнению с ZnS·O зазора между  $E_+$  и  $E_-$  подзонами ZnSe·O.

В соответствии с теорией антипересекающихся зон возникновение обеих SA полос – оранжевой и зеленой обязано переходам из подзон  $E_+$  и  $E_-$  на акцепторный уровень  $E_{SA}$ .

На рис. 2.2.7 представлена модель для конкретных кристаллов с известной концентрацией  $[O_{Se}] \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , возможной при избытке Zn, когда преобладает SA свечение. Показано инициированное растворенным кислородом расщепление зоны проводимости на две подзоны:  $E_+$  и  $E_-$  [39,40,83,106,119]. Величина расщепления от  $[O_{Se}]$  изменяется линейно [36]. Смещение  $E_-$  (от  $E_C$ ) при известной  $[O_{Se}]$  определено, так как на 1 мол% ZnSe оно составляет 100 мэВ [39,40]. Положение уровня  $E_O$  на схеме для ZnSe взято выше  $E_C$  на 0,11 эВ по данным [71]. Акцепторные уровни кислородных SA комплексов приведены по данным [100,102,106].



**Рис. 2.2.7.** Зонная модель переходов при 80 К для кристаллов ZnSe(O). Расчеты проведены для концентрации растворенного кислорода  $[O_s] \sim 1$  мол% ( $2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ).

**Рис. 2.2.8.** Зависимость положения полос L и H компонент SA свечения селенида цинка при 80 К от концентрации растворенного кислорода  $[O_s]$ .

**Рис. 2.2.9.** Изменение с  $[O_s]$  ширины запрещенной зоны (1), смещение полосы свободного экситона ZnSe·O (2) и  $E_{Cu(SA)}$  (3) – см. разд. 2.5.

Как следует из рис. 2. 2.7, возникновение двух H и L компонент SA люминесценции ZnSe связано с расщеплением зоны проводимости под влиянием растворенного кислорода и определяется переходами  $E_+ \rightarrow E_{SA}$  (H компонента) и  $E_- \rightarrow E_{SA}$  (L компонента) SA свечения. При этом расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментом для концентрации  $O_{Se}$ , соответствующей 1 мол% [см. также 202].

При изменении концентрации растворенного кислорода  $O_{Se}$  смещение L и H компонент SA свечения меняется, что и пред-



ставлено на рис. 2.2.8, а смещение экситонной полосы показано на рис. 2.2.9.

Анализ *экситонных* полос ионнолегированных слоев ZnSe(O) показал, что имеет место небольшое несоответствие между расчетной концентрацией внедренного кислорода и выявленной по спектрам МКЛ. Для ZnSe(O) наблюдается *завышение* концентрации  $[O_{Se}]$ , определенной по смещению экситонных полос (рис. 2. 2.6). Спектральное положение экситона 368 нм определяет концентрацию кислорода, которая оказывается выше, чем расчетная при имплантации. Обращает на себя внимание возникновение полос люминесценции ZnO в спектрах. По-видимому, процесс ионной имплантации кислорода в ZnSe сопровождается окислением поверхности. Поскольку энергия образования оксида Zn больше, чем оксидов Se, то возможное присутствие ZnO может обогащать кислородом поверхность слоя в отличие, например, от CdS (см. главу 3). Это подтверждается спектрами КЛ ZnSe(O), измеренными при малой глубине информационного слоя. Такой спектр обнаруживает весь набор слабых полос экситонного спектра оксида цинка [122].

**2.3. Влияние теллура.** Возникновение самоактивированного SA свечения ZnSe 600 - 635 нм, как и в случае SA полос сульфида цинка, связано с условиями роста кристаллов, а именно: оно усиливается при избытке Zn в кристалле. Этот факт можно считать установленным по данным [92,102,105,116,118]. Однако согласно [125-126] такие же полосы усиливались в спектрах излучения кристаллов, выращенных

из расплава с добавками  $Te < 1\%$ , если кристаллы после выращивания были отожжены в парах цинка. В связи с этим появилась трактовка, согласно которой полоса 630 нм самоактивированного свечения ZnSe определяется комплексом, включающим как обязательную составляющую теллур –  $\{V_{Zn}^{//} \cdot Te_{Se} \cdot Zn_i^{++}\}$  или  $\{V_{Zn}^{/} \cdot Te_{Se} \cdot D^+\}$ . При этом отжиг ZnSe·Te в парах цинка формирует суперстабильный центр 630 нм, который почти не меняет своих характеристик в диапазоне  $T = 4,2 - 500$  К и не распадается после отжига [85,126,128].

Рассмотрим влияние Te на самоактивированное SA свечение ZnSe с учетом присутствия в кристаллах кислорода. [116,124, 125]. Исследовались сколы монокристаллов, выращенных из расплава.[116, 125], после отжига в парах Zn. Легирование теллуrom осуществлялось в процессе роста разными добавками теллура ( $< 1\%$ ). Кислород, как показали наши анализы, всегда присутствует в кристаллах, выращенных из расплава, в концентрации не менее  $5 \cdot 10^{19} \rightarrow 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

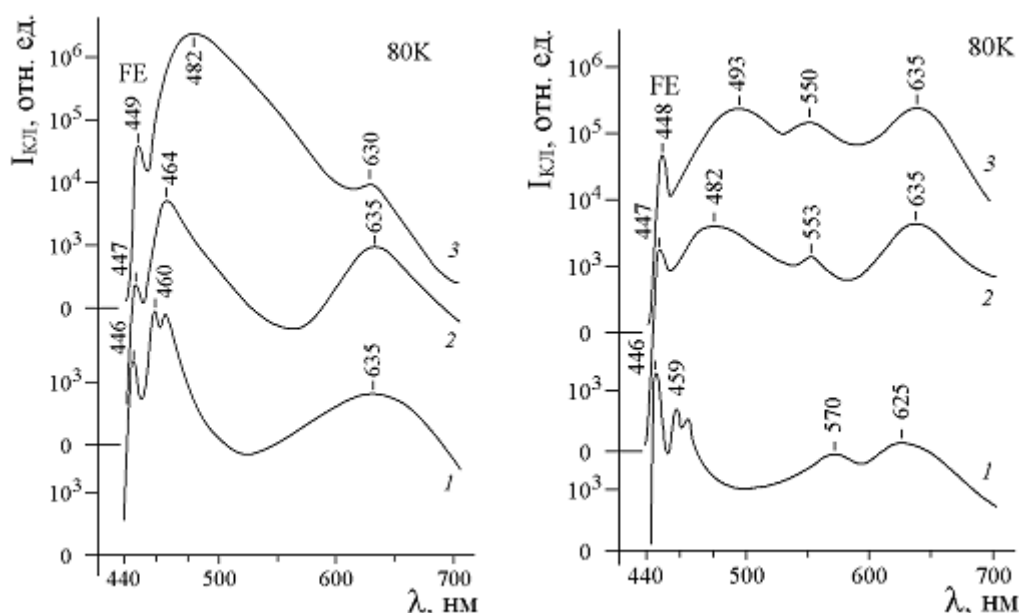
Введение Te в ZnSe дает непрерывный ряд твердых растворов с нелинейным изменением ширины запрещенной зоны и смещением экситонных полос от 444нм (ZnSe ) до 540(ZnSe Te) и 516(ZnTe)нм при 80К <sup>5</sup>. Одновременно с экситоном смещается полоса краевого свечения. Спектр реального кристалла сложный. Интерпретация в литературе определялась изменением ширины запрещенной зоны и усилением оранжевой полосы 630нм. Последняя приписывалась возникновению локализованных экситонов на комплексах теллура с собственными точечными дефектами и неким донором  $\{Te_{Se} \quad V_{Zn} \quad D^+\}$ . Присутствие кислорода не учитывалось и не контролировалось.

---

<sup>5</sup> Величина смещения экситона  $ZnSe_{1-x}Te_x$  соответствует зависимости [134], где  $x$ , м.д.  $E_{ex}(x) = 2,74 \cdot x^4 - 6,55 \cdot x^3 + 6,33 \cdot x^2 - 2,94 \cdot x + E_{ex}^{ZnSe}$

На рис. 2.3.1 – 2.3.2 приведены спектры КЛ для наших кристаллов ZnSe·Te с известным содержанием кислорода. Как видно (рис. 2.3.1), введение теллура проявляется, как и ранее отмечалось в работах [20,129-130], в усилении при 80 К и ДВ смещении не оранжевого, а другого типа свечения – краевого в области 460 - 490 нм.

Оранжевая полоса 635 – 630 нм при увеличении концентрации Те в образцах от  $10^{19}$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> и постоянной [O]~ $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, наоборот, загасает (кривые 1 → 3 рис. 2.3.1).



**Рис. 2.3.1.** Зависимость КЛ кристаллов ZnSe·Te(O) от концентрации [Te]<sub>общ</sub> теллура (1 → 3):  $4 \cdot 10^{19}$  (1),  $1,2 \cdot 10^{20}$  (2),  $1,7 \cdot 10^{20}$  (3) см<sup>-3</sup> при постоянной концентрации кислорода [O]<sub>общ</sub> ~  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>.  $G = 10^{22}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

**Рис. 2.3.2.** Изменение спектров КЛ кристаллов ZnSe·Te(O) с увеличением содержания кислорода [O]<sub>общ</sub> (1→3):  $5 \cdot 10^{19} \rightarrow 2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. [Te]<sub>общ</sub> <  $5 \cdot 10^{19} \rightarrow \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.  $G = 10^{22}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

Экситонная полоса при этом испытывает ДВ смещение примерно до 450 нм. В соответствии с изменением ширины запре-

щенной зоны в системе ZnSe-Te с неограниченной растворимостью и средней  $[Te]_{\text{общ}} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , теллур может давать ДВ-сдвиг экситонных полос КЛ и отражения ZnSe только до 445 – 446 нм.

В спектрах отражения при 77 К при концентрации кислорода  $[O]_{\text{общ}}$  (и  $Te_{\text{общ}}$ )  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  мы наблюдали сильное дополнительное поглощение как край дополнительного поглощения (КДП), распространяющийся до  $\sim 460$  нм. Сдвиг КДП соответствует содержанию растворенного кислорода  $\sim 1,0$  мол%, т.е. такого же порядка как  $[O]_{\text{общ}} \sim 1,0$  мол% по данным анализов.

Надо полагать, что благодаря введению Te почти весь кислород находится в растворенном состоянии. Видимо, образуя комплексы с кислородом для компенсации объема, Te препятствует выделению его из твердого раствора ZnSe(O), увеличивая концентрацию кислорода в узлах решетки  $[O_{\text{Se}}]$  по отношению к  $[O]_{\text{общ}}$ .

Если  $[O]_{\text{общ}}$  больше  $[Te]_{\text{общ}}$ , то кристаллы неоднородны в РЭМ. При этом  $[O]_{\text{общ}} \neq [O_{\text{Se}}]$ . Например, в спектрах отражения таких образцов ZnSe-Te наблюдался при 77 К КДП до  $\sim 450 - 452$  нм ( $Fe_{ZnSe \cdot O}$ ), что соответствует  $[O_{\text{Se}}] \sim 0,4 - 0,5$  мол%. Это меньше общего содержания кислорода  $[O]_{\text{общ}} \sim 1,0$  мол%.

При повышенном содержании кислорода наблюдается неоднородность образцов ZnSe-Te с образованием двух фаз по спектрам фотовозбуждения самоактивированной SA люминесценции 635 нм [16]. Эти фазы определяются матрицей ZnSe-Te(O) и выделениями ZnSe(O) с некоторым варьированием состава.

В катодолюминесценции, если концентрация теллура при росте кристаллов из расплава понижена до  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация кислорода остается того же порядка  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$

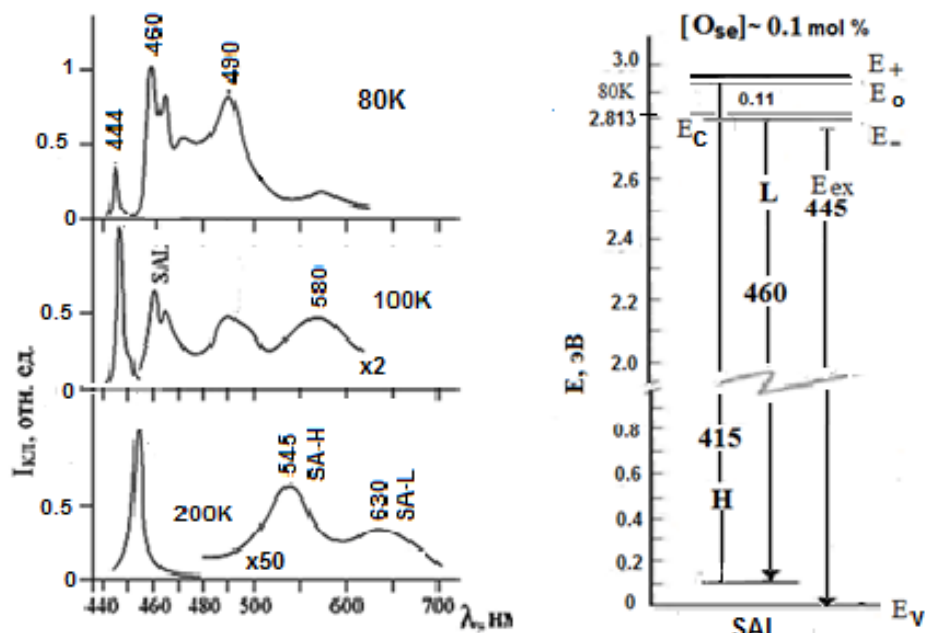
(рис. 2.3.2), то возникают обе составляющие SA свечения 635 и 550 нм, как и при введении кислорода ионной имплантацией. Присутствие этих полос свидетельствует, что преобладающее влияние на спектры кристаллов ZnSe Te(O) [126] оказывает кислород, что выявляется по H и L компонентам SA свечения ZnSe(O).

## 2.4. Самоактивированное SAL свечение ZnSe и ZnS

Рассмотренное в разд 2.2 свечение кристаллов ZnSe и ZnS, связанное с кислородом, не ограничивает самоактивированное свечение  $A^2B^6$ . Классификации, которая дана в работах [92,102], не ограничивает самоактивированное свечение  $A^2B^6$  только SA люминесценцией, связанной с избытком цинка и глубокими уровнями рекомбинации. При изменении состава соединений в сторону стехиометрии в самоактивированном свечении их возникают более KB полосы – SAL, которые определяются мелкими акцепторными уровнями комплексов собственных дефектов.

**Селенид цинка.** Согласно [92,102,109] возникновение SAL свечения возможно при небольшом избытке Se и достигает максимальной интенсивности вблизи точки стехиометрии. С повышением температуры SAL полосы загасают. Типичные спектры SAL свечения ZnSe, измеренные по методике КЛ (М1), представлены на рис. 2.4.1. Наблюдаются две полосы 460 и 490 нм (кривые 1-2). Результаты [202] свидетельствуют о том, что только коротковолновую из них можно рассматривать как краевое SAL свечение чистого ZnSe. На рис. 2.4.2 представлена

модель SAL-свечения по данным [202]. Оно соответствует переходам  $E_- \rightarrow E_{SAL}$ . Модель уточнена по сравнению с [204].



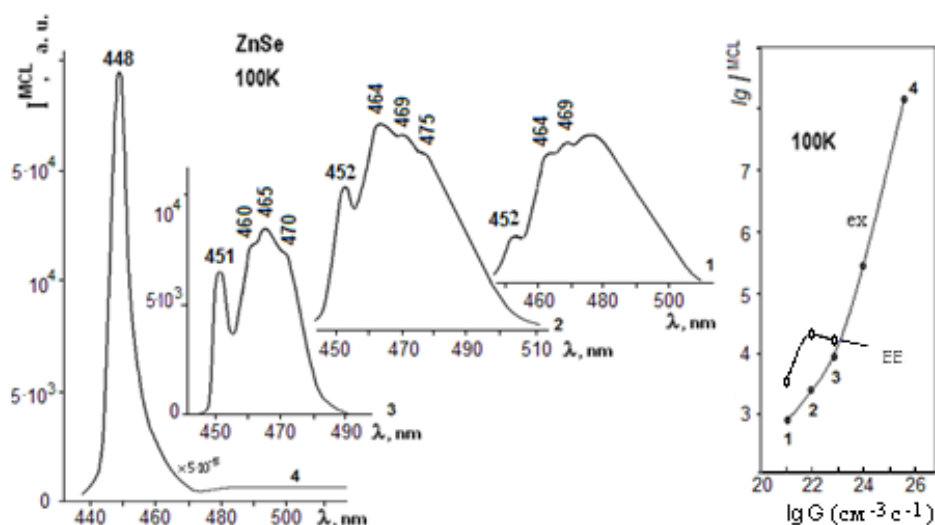
**Рис. 2.4.1.** Изменение с температурой спектров КЛ(М1) газофазного монокристалла ZnSe. Концентрация  $[O_{Se}] \sim 0,1$  мол%. Интенсивность возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Рис. 2.4.2.** Зонная модель переходов ZnSe(O) построена при 80 K для типичной  $[O_{Se}] = 0,1$  мол% в случае SAL свечения [202].

SAL свечение не наблюдается обычно при высокой плотности возбуждения  $10^{24}-10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и 100 K в режиме съемки в растровом электронном микроскопе (РЭМ). В качестве примера рассмотрим спектры микрокатодолюминесценции (МКЛ) газофазного монокристалла ZnSe стехиометрического состава (рис. 2.4.3).

Как видно из этого рисунка, с плотностью возбуждения, когда растет по интенсивности экситонная полоса до  $10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  (см. вставку), SAL свечение, вначале возрастаая, начинает загасать

при  $G \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  и не наблюдается в спектрах при больших интенсивностях возбуждения.



**Рис. 2.4.3.** Динамика изменения спектра МКЛ газофазного ZnSe(O), снятого в РЭМ при увеличении интенсивности возбуждения  $G=10^{21}, 10^{22}, 10^{23}, 10^{26} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  (кривые 1-4).

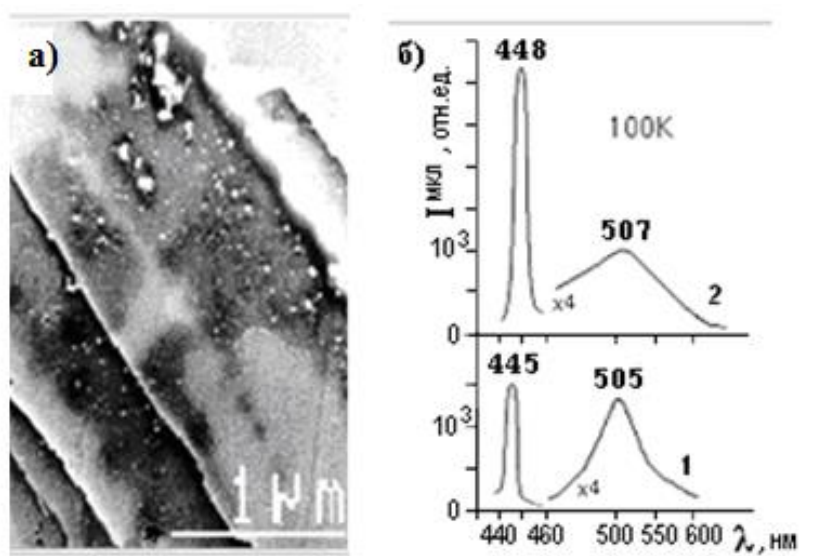
Согласно [176,182] в стехиометрических образцах должны преобладать комплексы  $\{V_{Zn}^{//} Zn_i^{**}\}^*$ , максимальная концентрация которых  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . По-видимому, при плотности возбуждения в РЭМ  $\sim 10^{24}-10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  эти центры насыщаются (см. также разд. 3.6) [16,98,100,101,104].

Влияние кислорода на SAL свечение ZnSe исследовалось в [16,92,137]. Из полученных результатов можно сделать вывод, что для кристаллов с преобладающим SAL свечением концентрация  $[O_s]$  обычно невелика и составляет  $\sim 0,1 - 0,3 \text{ мол}\%$ . Поэтому на рис. 2.4.2 приведена модель SAL свечения при концентрации растворенного кислорода 0,1 мол%. Согласно теории ВАС (разд.1.1), расщепление зоны проводимости ZnSe в присутствии такой примеси, как кислород, объясняет возникновение двух подзон (рис. 2.4.2). Однако, как следует из [202], пере-

ходы  $E_+ \rightarrow E_{\text{SAL}}$  соответствуют области фундаментального поглощения ZnSe и не наблюдается в излучении. Эксперимент достаточно хорошо описывается расчетной моделью.

При выращивании ZnSe в гидротермальных щелочных средах концентрация кислорода в кристаллах стехиометрического состава может быть существенно выше до ~1 мол% [11,103,110, 113].

Спектры таких сфалеритов специфичны [113] и не идентифицированы.



**Рис. 2.4.4.** Гидротермальный “щелочной” ZnSe: (а) – микрофото в режиме COMPO РЭМ – видны темные кислородные скопления, (б) – спектры МКЛ при скоростях роста 0,04 (1) и 0,20 мм/сут (2).

На рис. 2.4.4 представлены данные для монокристалла ZnSe, выращенного из 30%-ного раствора KOH на грани (111). В закрытых объемах гидротермального щелочного синтеза кристаллы имеют стехиометрический состав с большой концентрацией SAL центров [100,101]. Микрофото скола показывает характер захвата кислорода растущей гранью кристалла (рис. 2.4.4,а). Участки с повышенным содержанием кислорода -



кислородные скопления показаны на рис. 2.4.4,а. Скопления кислорода темные в режиме COMPO РЭМ. Иногда в центре кислородных скоплений состав приближается к ZnO.

Экситонные полосы в спектрах участков, обогащенных кислородом, слабые или не промеряются (рис. 2.4.4,б), а на более чистых участках узкие экситонные полосы 445-448 нм сдвинуты в ДВ сторону, что подтверждает высокую концентрацию кислорода. Спектры таких сфалеритов специфичны [113]. Так, исследование МКЛ в РЭМ при 100 К, обнаруживает единственную полосу 505 (510) нм в области SAL. При этом SA свечение отсутствует, подтверждая избыток Se.

Природа такого более ДВ SAL свечения не была идентифицирована. При повышенной скорости роста и увеличении захвата кислорода кристаллом стехиометрического состава появление его возможно (см. разд. 2.5).

**Сульфид цинка.** Впервые при выяснении роли кислорода в  $A^2B^6$  Креггером была обнаружена полоса люминесценции твердого раствора  $ZnS \cdot O$  364 нм [3]. Результаты не могли получить должного объяснения в свое время, как и в последующих работах [6,13,204], при отсутствии понимания роли кислорода в оптике этих кристаллов на базе теории ВАС. Результаты, приведенные ниже, свидетельствуют о том, что Креггер наблюдал, по видимому, экситонную люминесценцию включений ZnO [203].

Сульфид цинка по своим термохимическим характеристикам имеет несколько иную область гомогенности, чем ZnSe. Область, характеризующая составы с избытком Zn над стехиометрией, для него шире и величина отклонения от стехиометрии больше. Для выращивания кристаллов ZnS с избытком серы

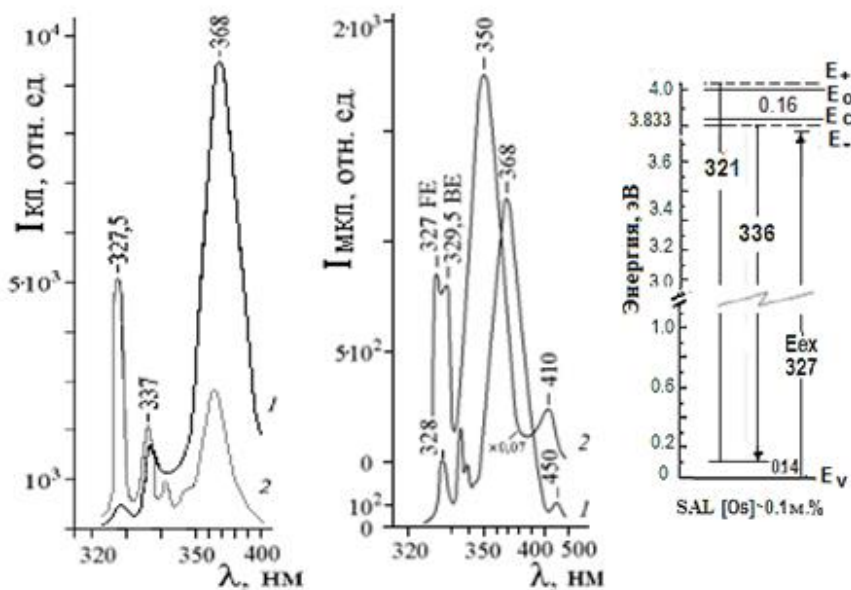
или даже стехиометрического состава при высоких температурах из паровой фазы требуются значительно большие давления паров серы или отношения S/Zn.

Одним из методов, позволяющим получать ZnS, близкий к стехиометрии, является гидротермальный синтез в закрытых системах. При этом, когда рост осуществляется, например, в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , где давления  $\text{H}_2\text{S}$  достигают 500 атм, возможно существенно увеличить, отношение S/Zn, поэтому такие гидротермальные сфалериты имеют некоторый избыток серы [11,103,113] или близки к стехиометрии. В спектрах излучения их превалирует SAL-свечение. Среднее содержание кислорода  $[\text{O}]_{\text{общ}}$  в гидротермальных “кислых” кристаллах отмечалось как 0,3 – 0,4, а в “щелочных” – 0,7- 0,8 мол% [103,110,113,116]. Однако, как следует из этих работ,  $[\text{O}]$  сильно колеблется в зависимости от условий роста (направления роста [111] или [100], концентрации растворителя и других факторов), так что кристаллы могут быть неоднородны.

На “щелочных” гидротермальных кристаллах ZnS проверено влияние добавок серы на интенсивность SAL свечения. Для примера результаты исследования спектров КЛ сколов образцов, выращенных с различными добавками серы, представлены на рис. 2.4.5. По данным активационного анализа введение серы дает минимальное количество кислорода в таких кристаллах порядка 0,1 мол% ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

При добавках серы наблюдается рост интенсивности экситонной полосы и ее сужение, что свидетельствует об уменьшении дефектности кристаллов. Усиление интенсивности SAL полосы 337 нм свидетельствует о том, что с увеличением избытка серы значительно увеличивается количество SAL центров.

Экситонная полоса при этом испытывает ДВ смещение примерно до 450нм. В соответствии с изменением ширины запрещенной зоны в системе ZnSe Te с неограниченной растворимостью и средней  $[Te]_{общ} \sim 10^{20} \text{см}^{-3}$ , теллур может давать ДВ сдвиг экситонных полос КЛ и отражения ZnSe только до 445 – 446 нм.



**Рис. 2.4.5.** Спектры катодолюминесценции КЛ-М1 при 80К “щелочных” сфалеритов с добавками серы: 5 (1) и 30% (2).

**Рис. 2.4.6.** Спектры МКЛ при 100К сколов гидротермального сфалерита ZnS, выращенного по [111]: при разных  $[O]_{общ}$ .

**Рис. 2.4.7.** Зонная модель переходов при 80К для SAL свечения кристаллов ZnS·O при концентрации растворенного кислорода 0,1 мол%. Модель уточнена [203] по сравнению с [204].  $E_{ex}$  – переходы: для свободного FE и (в скобках) связанного BE экситонов.

С увеличением концентрации серы в растворе от 5 до 30 % – в объеме монокристаллов, выращенных с добавками серы, не наблюдалось никаких выделений, в то время как в образцах без серы на просвет обнаруживаются плоские выделения, согласно

РЭМ – кислородосодержащие скопления. При этом уже при 30% добавке серы не наблюдается в спектре самоактивированной SA полосы 415 – 450 нм в области скоплений, а в отражении края дополнительной абсорбции ZnS(O).

SAL свечение 336-337 нм является типичным для гидротермальных сфалеритов. Поэтому они использованы для уточнения зонной модели в области SAL свечения ZnS. Съёмка МКЛ в РЭМ позволяла выделять однородные блоки и получать достаточно точную информацию благодаря узким полосам (рис. 2.4.5).

На рис. 2.4.6 приведены спектры МКЛ для “щелочного” и “кислого” гидротермальных сфалеритов. Среднее содержание кислорода в них в зависимости от условий роста изменялось от  $\leq 0,1(1)$  до 0,8(2) мол%. Как видно, с увеличением концентрации растворенного кислорода SAL свечение 336 нм исчезает.

На рис. 2.4.7 приведена схема переходов для SAL свечения кристаллов ZnS(O), по которой полосу 336 нм следует отнести к L компоненте SAL. Локальная съёмка гидротермальных сфалеритов в РЭМ показала, что свечение в области 350 - 368 нм – характерно для основной части матрицы гидротермальных сфалеритов с повышенной концентрацией [O] и включениями ZnO. Это же относится и к появлению для этих участков с несовершенствами структуры SA-полос 410, 450 нм на рис. 2.4.6, о чем свидетельствуют исследования в РЭМ [11,103,113].

Неоднородность гидротермальных сфалеритов ZnS приводит к появлению аномалий в спектрах поглощения и отражения при 77K – “края дополнительной абсорбции” (см. разд. 2.1). Для “кислых” сфалеритов возникает резко выраженный край дополнительного поглощения ~ 330 нм. Для “щелочных” кристаллов с

$[O]_{\text{общ}}$  0,4 – 0,6 или 0,7 – 0,8 мол% в поглощении наблюдается двойной край только 350 нм, либо 335 и 350 нм.

## **2.5. Влияние меди на спектры SA и SAL свечения**

В спектрах люминесценции «чистых» соединений  $A^2B^6$  интерпретация природы отдельных полос в ряде случаев осложняется присутствием неконтролируемой примеси меди. Тип центров, которые дает медь, и проявление их в спектрах люминесценции неоднократно обсуждались в литературе [1-2,92,102,108,118,121,140-142], однако до настоящего времени результаты этих работ, предшествующих нашим исследованиям, до конца не ясны и противоречивы.

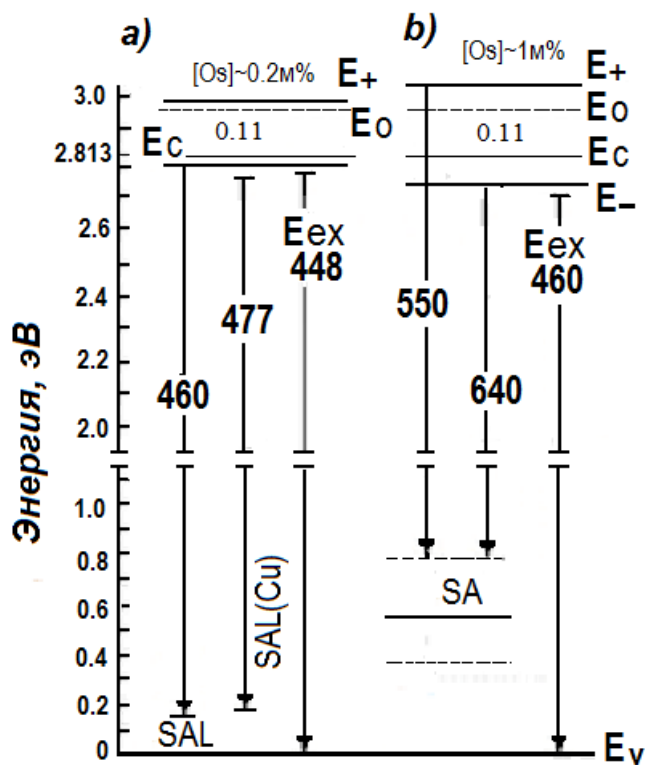
К основным полосам излучения в видимой области спектра, которые связывали с медью в ZnSe, относятся: красная Cu-R (640 нм) и зеленая Cu-G (508-525 нм) [107,108,121,140,143,144]. Бьюб впервые показал, что Cu-R – центрам всегда сопутствуют центры самоактивированной люминесценции [121], к которой тогда относили только SA свечение. Им отмечено, что легирование ZnSe медью дает в запрещенной зоне акцепторные уровни рекомбинации на 0,05–0,1 эВ более глубокие (от  $E_V$ ), так что полоса Cu-R всегда несколько смещена в ДВ сторону по сравнению с SA.

Это положение получило развитие в работах [92,102], в которых было показано, что к самоактивированной люминесценции соединений  $A^2B^6$  следует отнести и вторую более КВ полосу, названную SAL. Эта полоса оказывалась сопоставимой со второй полосой меди Cu-G.

На основе анализа имеющихся экспериментальных фактов проведено сопоставление этих полос для соединений  $A^2B^6$ , в том числе ZnS, ZnSe и CdS [92,102], содержащих как медные

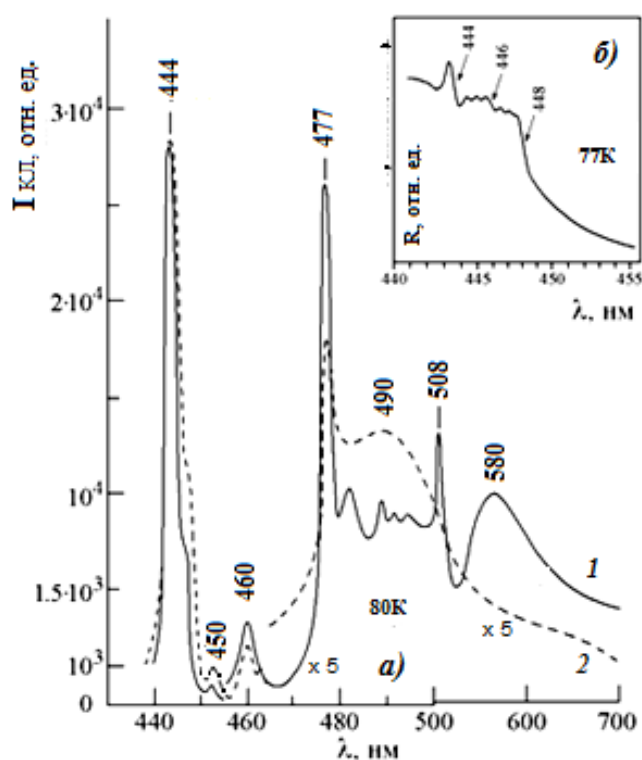
центры, так и самоактивированные. Описанное выше поведение Cu вполне логично было объяснить [92, 100-102,123,139] участием ее в формировании комплексных центров, аналогичных SA и SAL, в которых Cu замещает Zn. Введение классификации основных полос люминесценции в [92,102] не давало еще понимания природы свечения, поскольку не было данных об изменении структуры зон в присутствии кислорода.

**ZnSe·(O)Cu.** Рассмотрим зонную модель, построенную в соответствии с теорией антипересекающихся зон (рис. 2.5.1.) по данным эксперимента, описанного далее.



**Рис. 2.5.1.** Зонная модель при 80K ZnSe Cu(O) для SAL(a) и SA центров (b). Модель уточнена по сравнению с [204].

**Область SAL свечения ZnSe O·Cu** исследовалась в [123,83] на протяженном конденсате, полученном CVD-методом. Концентрация меди плавно уменьшалась по его длине и составляла в среднем  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 2.5.2 приведены спектры КЛ свежих сколов из различных частей в начале конденсата, где Cu осаждается преимущественно. Конденсат выращен с избытком Se и по составу близок области стехиометрии [83,109]. Содержание кислорода по данным анализов  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Спектры отражения и поглощения выявляют “край дополнительного поглощения”  $\sim 448 \text{ нм}$  (вставка к рис.2.5.2), что подтверждает  $[\text{O}_{\text{Se}}] \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 2.5.2.** Спектры КЛ-М1 при 80К двух сколов (кривые 1,2) близкого к стехиометрии CVD-конденсата ZnSe с  $[\text{O}_{\text{Se}}] \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $[\text{Cu}] \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$  – (а), на вставке (б) – микрофотограмма спектра отражения.

Рассматривая область SAL излучения ZnSe·(Cu,O) на рис. 2.5.2, отметим спектр КЛ скола 1 (кривая 1). Как видно, в КЛ выделяются две характерные узкие полосы 477 и 508 нм. Наиболее интенсивную из них 477 нм в работах [92,102,109] связывали с бесфононной компонентой свечения 490 нм. Более того, полоса 477 нм усиливалась одновременно с полосой 490 нм, как и в КЛ скола 2, содержащего медь  $\geq 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ Cu}$  (кривая 2).

Вторая узкая полоса 508 нм также типична для ZnSe, легированного Cu [92,102,140], и всегда связывалась с медными центрами [121]. Обнаружение ее в КЛ скола 1 свидетельствует о присутствии Cu (кривая 1).

Аналогичные полосы излучения CVD ZnSe наблюдались в работах [141,145], как Y и Z, без идентификации их природы. В [202] изучались аномальные полосы «краевого свечения» 490 нм и ее бесфононной компоненты 477 нм. Было показано, что возникновение этого свечения наблюдается при избытке Se в ZnSe и сильном легировании кислородом. Отмечается, что к такой же собственно-дефектной структуре кристалла ZnSe может привести неконтролируемое легирование медью.

Увеличение концентрации растворенного кислорода при избытке селена в ZnSe·Se (O), как и в ZnSe·O(Cu), нетривиально. Возникающие при этом мелкие акцепторные дефекты  $\{\text{Zn}_i^{\bullet\bullet} \text{V}_{\text{Zn}}^{//}\}^*$  и  $\{\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet} \text{V}_{\text{Zn}}^{//}\}^*$ , являющиеся центрами SAL свечения, не взаимодействуют с  $\text{O}_{\text{Se}}$  [100,102, 201].

Однако в присутствии меди возможно образование новых дефектов. Вхождение меди в межузлия как донорного дефекта  $\text{Cu}_i^+$  обеспечивает объемную и зарядовую компенсацию изоэлектронного акцептора  $\text{O}_{\text{Se}}$  с образованием устойчивых комплексов  $\{\text{Cu}_i \text{O}_{\text{Se}}\}$ , которые способствуют растворению кислорода



в узлах решетки подобно SA центрам –  $\{Zn_i^{1+} O^*V_{Zn}^{2-}\}^{1-}$ . Это должно сказываться на зонной структуре.

Измерения спектров поглощения и ФВЛ обнаруживают уровни  $\sim 2.72$  эВ от  $E_V$ , типичные для рассматриваемых образцов (см. также разд. 2.7). В пределах точности экспериментов глубина обнаруженных уровней совпадает с положением дна зоны  $E_c$ , известной для исследованных образцов по данным анализов.

Сопоставление всех экспериментальных фактов с зонной моделью, приведенной на рис. 2.5.1 для  $ZnSe(O)(Cu)$ , позволяет идентифицировать узкие полосы люминесценции 477 и 508 нм как излучательные переходы с участием уровней  $\sim 2.72$  эВ от  $E_V$  (или зонных уровней  $E_c$ ) и акцепторных центров  $E_{SAL}$  и  $E_{SALCu}$ . Согласно [92,141] в спектрах КЛ специально легированного медью  $ZnSe$  двум узким линиям 477 и 508 нм сопутствуют две широкие фононные полосы: 490 и 520 нм, которые наблюдаются совместно. Они приведены на рис. 2.5.4 для  $ZnSe(O)$ , сильно легированного медью. Можно полагать, что узкие линии 477 и 508 нм (рис.2.5.2) являются бесфононными составляющими краевого SAL свечения  $ZnSe(O)Cu$ , а широкие интенсивные полосы 490 и 520 нм – их фононными компонентами.

При малом количестве меди  $\geq 10^{16}$  см<sup>-3</sup> эффект может определяться скоплениями с повышенным содержанием кислорода и меди (см. рис. 2.2.3).

**Область SA свечения  $ZnSe(Cu,O)$ .** Свечение SA типично для кристаллов с избытком цинка над стехиометрией и большей растворимостью кислорода. Это справедливо как для  $ZnSe(O)$  (рис.2.2.7), так и для  $ZnSe \cdot Cu(O)$ . Имеет место небольшое

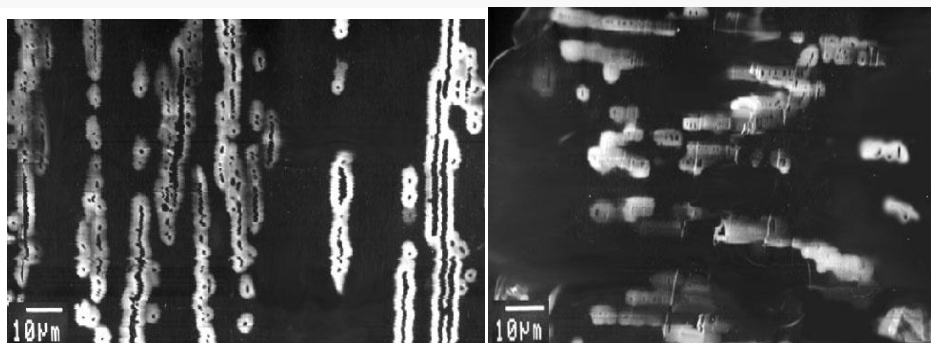
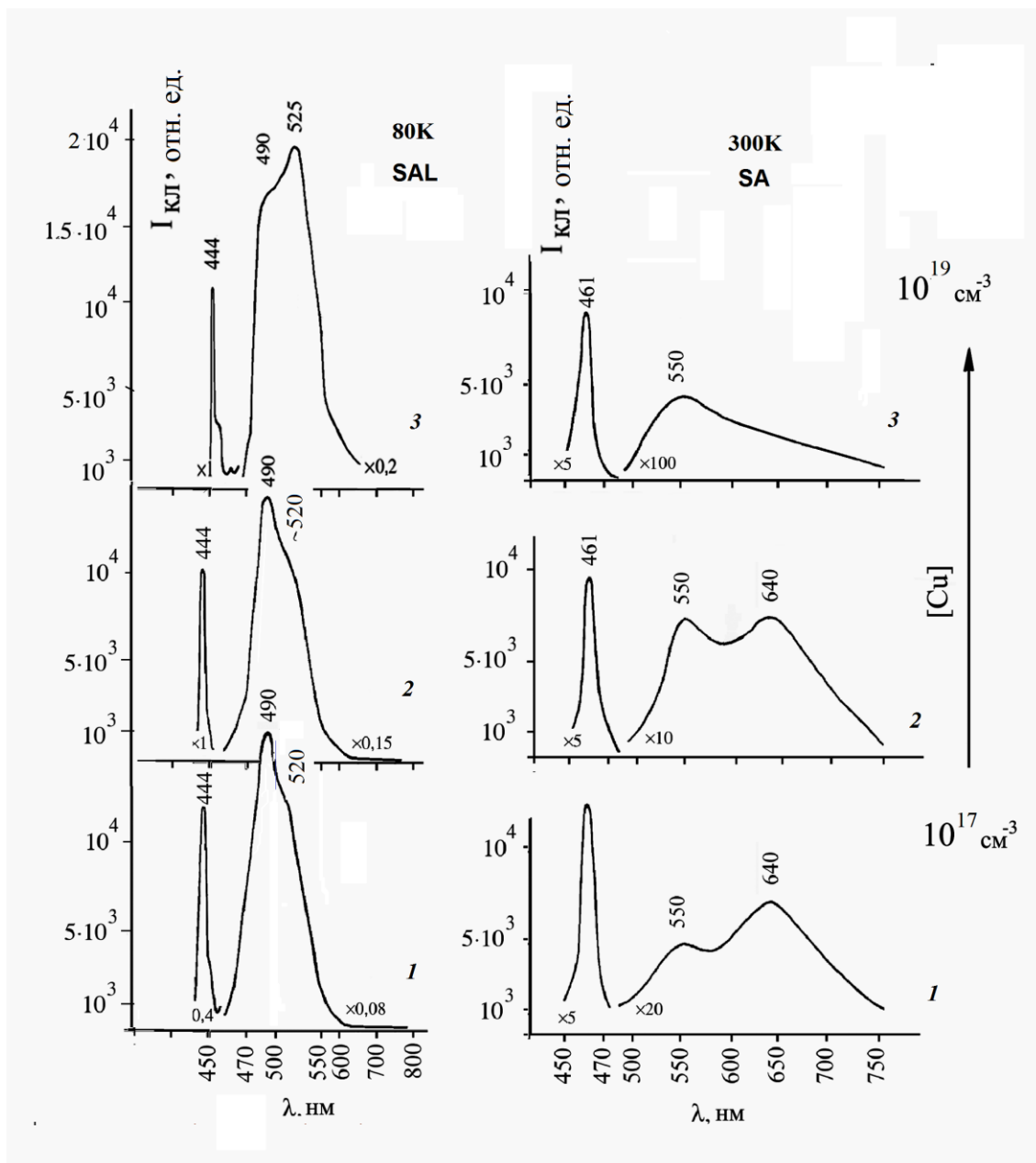
длинноволновое смещение SA полос  $\text{ZnSe}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  по сравнению с самоактивированным  $\text{ZnSe}$  (рис.2.5.1.б), поскольку акцепторный уровень комплекса, включающего медь, несколько глубже, чем SA центров [102,121].

По сравнению с низкотемпературным SAL излучением свечение SA наблюдается преимущественно при повышении температуры до комнатной.

На рис.2.5.3 приведены спектры КЛ со сколов CVD-конденсатов  $\text{ZnSe}\cdot\text{Cu}(\text{O})$ , сильно легированных медью [92,141]. Сильное легирование медью, по-видимому определяет р-тип проводимости этих образцов [92]. Медь вводилась в процессе роста диффузией из твердого источника при небольшом избытке Se. На рис. 2.5.3 рассмотрены спектры сколов по высоте конденсата. Концентрация  $[\text{Cu}]$  уменьшалась по мере удаления от источника диффузанта от  $\sim 10^{20}\text{см}^{-3}$  (скол 3) до фоновой (скол 1). При этом концентрация кислорода  $[\text{O}]$  изменяется в обратном направлении: от скола 1 вблизи поверхности конденсата, где она составляет  $\sim 10^{20}\text{см}^{-3}$  до скола 3, где  $[\text{O}]$  близка к  $10^{18}\text{см}^{-3}$  [83,92,141].

Как видно из рис. 2.5.3, SA свечение наблюдается в таких образцах только при 300К. Полосы 490 и 520нм при 80К соответствуют многофононным составляющим SAL краевого свечения, описанного в предыдущем разделе.

При сильном легировании  $\text{ZnSe}$  медью заметно усиливается полоса 550 нм, особенно при переходе от зоны 1 к зоне 2, где резко возрастает  $[\text{Cu}]$ . Полоса 550нм максимальна по интенсивности там, где выделения Cu в основной массе кристаллитов отсутствуют.



**Рис. 2.5.3.** Изменение спектров КЛ с увеличением [Cu] на сколах 1 - 3 по высоте конденсата, близкого по составу к сте-

хиометрии, и микрофотографии, снятые в РЭМ (режим SEY), на сколах 3 и 2 с содержанием Cu  $\sim (1-5) \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ .

Исследование CVD-конденсата ZnSe·Cu(O) в РЭМ (рис.2.5.3) показало, что легирование медью связано с образованием выделений в объеме монозерен. На отдельных участках, где пересыщение по Cu больше, выделения множественные по объему, хотя и не повсеместно.

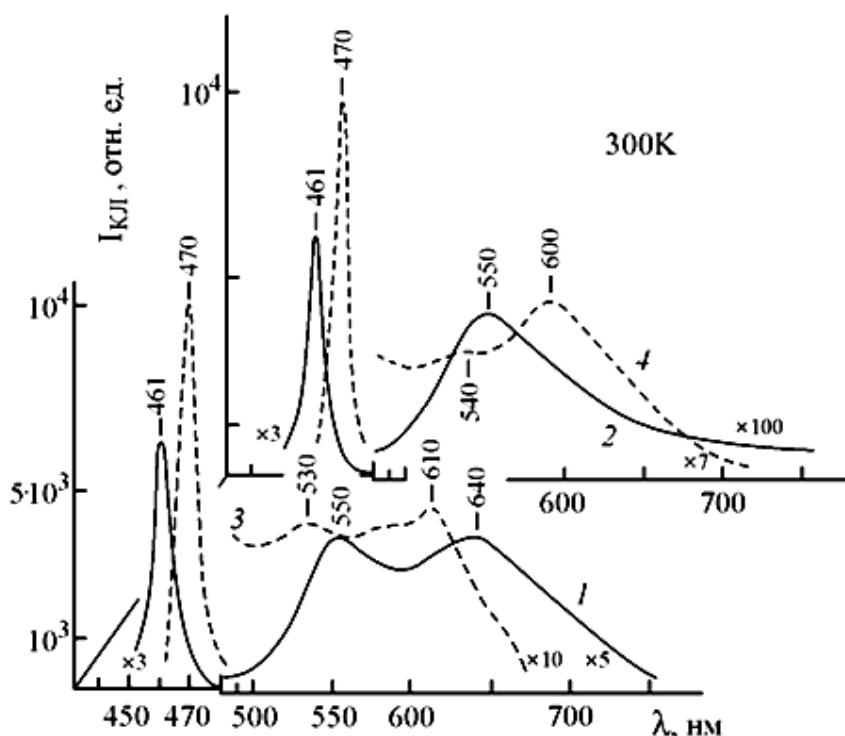
Исследования состава выделений на примере скола ZnSe·Cu(O) с концентрацией Cu  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  показали, что центральная часть выделения по составу обязана Cu. На рис.2.5.3 эта часть скрыта черными, окружающими ее кислородосодержащими “атмосферами,” и, частично, светлыми “трубками чистого” ZnSe. Между отдельными выделениями – однородный твердый раствор ZnSe·Cu(O) сложного состава. Выделения фазы ZnO не отмечалось.

Светлые трубки, окружающие выделения меди, - это освобожденный от избытка примеси ZnSe. Отмеченные выше изменения экситонной полосы могут определяться как увеличением количества “чистых” участков (светлых на фото), так и глубиной распада твердого раствора с увеличением [Cu].

Рассмотренные в следующем разд. кристаллы ZnS·Cu(O) дополняют эту картину.

На рис. 2.5.4 приведены типичные спектры КЛ и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) для образцов ZnSe(Cu,O). Сравнение их и компонент H и L SA люминесценции позволяет судить о распределении примеси в объеме образцов. Спектры КЛ при плотности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  (М1 см. гл.3) дают информацию из слоя  $\sim 0,3 \text{ мкм}$ , Импульсная катодолюминесценция

при уровне возбуждения  $10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и энергии электронного пучка  $\sim 400 \text{ кэВ}$ – с глубины до  $200 \text{ мкм}$  [22,138].



**Рис. 2.5.4.** Спектры КЛ сколов  $\text{ZnSe} \cdot \text{Cu}(\text{O})$ , содержащих легирующей примеси: меди  $\sim 2 \cdot 10^{18}$  и  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (кривые 1—2 по длине конденсата) и  $[\text{O}]_{\text{общ}}$  по данным ХГХ анализов  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Как видно, для спектров  $\text{ZnSe}(\text{Cu},\text{O})$  характерны СА составляющие, в частности, 550 и 640 нм на кривой 1. С увеличением  $[\text{Cu}]$  усиливается КВ полоса КЛ 550нм. Этот факт отмечался и ранее [92,116,141,142], хотя природа свечения 550 нм до конца не была выяснена. Согласно зонной модели рис. 2.5.1, б полоса соответствует Н компоненте СА свечения и определяется переходами из подзон  $E_+$  на один и тот же уровень  $E_{\text{SA}(\text{Cu})}$ .

Кроме того компоненты СА свечения отличаются спектральным положением Н и L компонент в спектрах. Расстояние между полосами КЛ 550 и 640нм (кривая 1), ИКЛ 530 - 610нм (кривая

3) и 600, 540 нм (кривая 4) уменьшается от 317 до 307 и 230 мЭВ. Это согласно теории ВАС, отражает уменьшение  $[O_{Se}]$  от значений 1-0,98 мол% на поверхности и до 0,6 мол% в объеме по длине конденсата. Такая концентрация  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  на порядок выше данных ХГХ анализа  $[O]_{\text{общ}}$ .

Результаты исследования SA люминесценции подтверждаются смещением экситонной полосы в спектре ИКЛ до 470 нм по сравнению с КЛ бескислородного «чистого» ZnSe, соответствующей 461 нм при 300 К. Сдвиг полосы соответствует  $[O_{Se}]$  как  $\sim 0,5$  мол% или  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, спектры SA люминесценции позволяют оценить концентрацию ИЭП и ее распределение в объеме кристалла. Ситуация аналогична описанной для CVD ZnS с выделениями (рис. 2.2.3) и связана с образованием скоплений.

**Область SA и SAL ZnS·Cu(O).** Исследованы выращенные из расплава сфалериты ZnS·Cu(O), легированные медью при росте от  $10^{-5}$  до 1,0 масс%. Кристаллы росли с некоторым отклонением от стехиометрии к избытку металла. Содержание кислорода в них по данным активационного анализа  $(1-2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . С увеличением уровня легирования медью  $[O]_{\text{общ}}$  возрастало незначительно - в пределах одного порядка.

Эти результаты, полученные в предшествующие годы [11], не позволили своевременно понять влияние меди на изоэлектронную примесь кислорода в ZnS, определяющего его оптические свойства. При легировании медь  $Cu_{Zn}$  входит совместно с  $Cu_i$  и оба дефекта характеризуются увеличением объема. С

увеличением концентрации двухвалентная медь переходит в одновалентную. Медь должна способствовать вхождению кислорода в ZnS для снятия деформаций объемного несоответствия  $O_S$ .

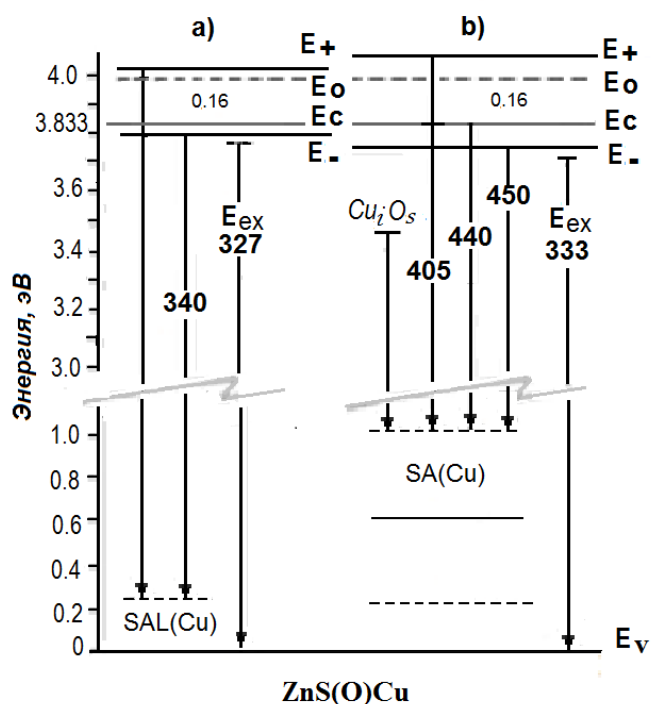
Основным фактом, отрицающим увеличение  $[O_S]$  в решетке ZnS(O) при легировании медью, являлось отсутствие ДВ сдвига экситонных полос при увеличении концентрации меди, т.е. уменьшения ширины запрещенной зоны сульфида цинка с введением ИЭП кислорода [92,111,11]. В настоящее время показано, что экситонные спектры при условиях съемки M1 (разд. 3.3) фиксируются из малой глубины поверхностного слоя, обедненного кислородом, и этот эффект не определяет состав кристалла [111].

Рассмотрим подробнее результаты исследований наших образцов ZnS·Cu(O), выращенных с избытком Zn и повышенной  $[O_S]$ . В работах [11, 83] показано, что для них типично самоактивированное SA свечение из E- подзоны на уровни комплексов  $\{Cu^{+1}_{zn}-V^{-2}_{zn}\}^{-1}$  [11,83]. Эти уровни  $E_{SA(Cu)}$  лежат несколько глубже в запрещенной зоне по сравнению с ZnS(O) [121].

На рис. 2.5.5а представлена модель SA люминесценции ZnS·Cu(O). Спектральное положение полос типично для нестехиометрических монокристаллов ZnS·Cu(O) с повышенной концентрацией растворенного кислорода и небольшим избытком цинка.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Следует отметить, что в образцах, выращенных с составом «области стехиометрии» с малым содержанием кислорода  $O_S$ , преобладают другие дефекты. Их акцепторные комплексы  $\{Cu^{+2}_{zn}-V^{-2}_{zn}\}$  являются центрами рекомбинации «краевого» свечения. Головная полоса этого типа самоактивированной люминесценции SAL соответствует ~340 нм [11]. Схема его приведена рис.2.5.5а.

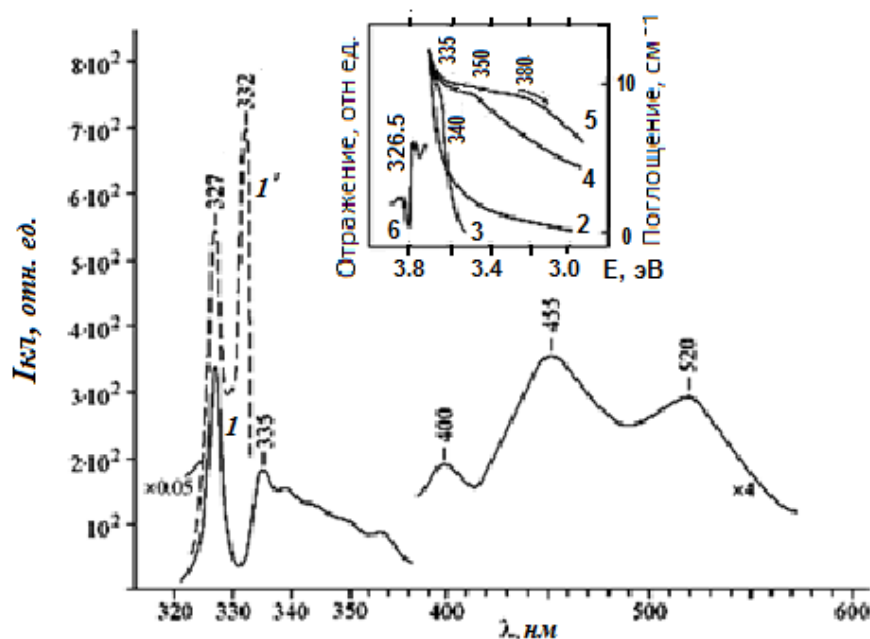


**Рис. 2.5.5.** Зонная модель при 80 К для кристаллов  $\text{ZnS(O)Cu}$ . Расчеты проведены при концентрации растворенного кислорода  $[\text{O}_s]$  для центров:  $\text{Cu}_{(\text{SAL})}$ — 0,1 мол% (а), для  $\text{Cu}_{(\text{SA})}$  — 1 мол% (б). Модель уточнена по сравнению с [204].

Рассмотрим спектры наших образцов  $\text{ZnS(O)Zn}$  нестехиометрического состава, легированных медью. На рис. 2.5.6(кривая 1) представлены спектры КЛ, поглощения и фотоотражения при 80 К относительно однородного скола монокристалла  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu(O)}$  с концентрацией  $[\text{Cu}]$  0,1 масс %.

На вставке рис. 2.5.6 приведены спектры отражения (6) и поглощения (2-5) монокристаллов  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu(O)}$  при 80 К. Концентрация меди в них составляла:  $10^{-4}$ (2),  $10^{-3}$  (3),  $10^{-1}$  (1, 4) и 1,0 (5) масс%. Экситонная полоса фотоотражения FE 336,5 нм не смещается спектрально вне зависимости от  $[\text{Cu}]$  в исследованных образцах. Аналогично не изменяется экситонный спектр и в КЛ [11].





**Рис. 2.5.6.** Спектры КЛ монокристаллов  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$ : при 80 К и интенсивности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$  (1), а также МКЛ в РЭМ при 100 К и возбуждении  $10^{25} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$  (1'). Содержание кислорода  $[\text{O}]_{\text{общ}}$  по данным активационного анализа в кристаллах порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

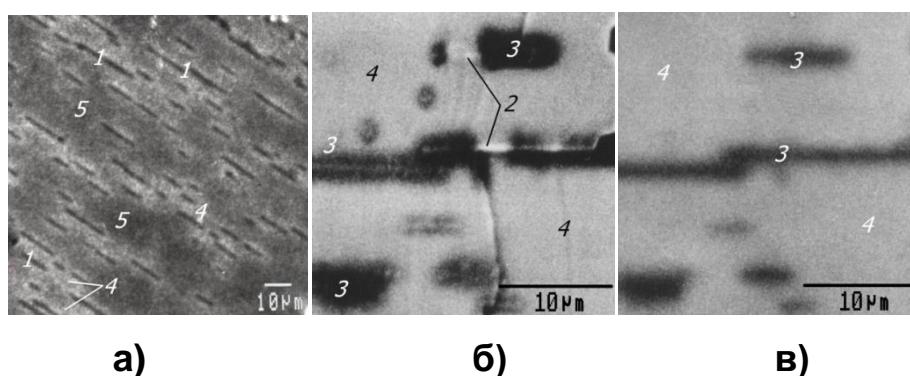
Однако в спектрах поглощения тех же образцов край фундаментальной абсорбции смещается в ДВ сторону с увеличением  $[\text{Cu}]$ . Смещение края “дополнительного поглощения” КДП отмечается и на спектрограммах отражения (см. разд. 2.1).

Распределение примесей в кристаллах  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  по данным РЭМ представлено на рис. 2.5.7. Однородное легирование наблюдалось только при малых  $[\text{Cu}] \leq 10^{-4} \text{ масс}\%$ . В процессе охлаждения и старения после выращивания образуются выделения [11]. При  $[\text{Cu}] \geq 10^{-1} \text{ масс}\%$  распад твердого раствора захватывает весь объем. Распад твердого раствора  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  обязан резкой температурной зависимости растворимости меди в сульфиде цинка [11].

Отмеченное ДВ смещение края фундаментальной абсорбции  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  при сравнительно постоянной концентрации

$[O]_{\text{общ}}$  свидетельствует об увеличении концентрации кислорода во включениях. Исследование микросостава и структуры неоднородностей объема режиме COMPO показывает, что на общем фоне матрицы (рис. 2.5.7) выделения (1) черные ( $Z_{\text{O}} < Z_{\text{ZnS}}$ ), что свидетельствует о скоплениях кислорода ( $Z_{\text{Cu}} > Z_{\text{ZnS}}$ ). В центральной части выделения (2) выявляется медь, а кислород оседает на дислокациях (3). Режим CL в РЭМ определяет, что эти кислородосодержащие скопления не люминесцируют или светятся слабее, чем матрица (3, в). Ориентация выделений соответствует плоскостям (111) сфалерита.

Спектр КЛ сколов таких образцов (кривая 1, рис. 2.5.6) определяется скорее всего ярко светящимися участками (4), из которых примеси вышли.



**Рис. 2.5.7.** Микрофотографии, снятые в РЭМ для сколов монокристаллов  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  с содержанием меди: 1 масс% (а) и 0,1 масс% (б, в). Общий вид (а) дан в режиме катодolumинесценции – CL РЭМ; фрагмент (б) – в режиме COMPO и CL – (в). Цифровые обозначения: центральная часть выделения (2), дислокационная атмосфера, окружающая выделение - (3), светлые участки кристалла, из которых примесь вышла в выделения - (4), области нераспавшегося твердого раствора  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  - (4-рис. б, в), (5- рис. а). Светящиеся участки (рис. а- 4), которым соответствует, по-видимому, наиболее интенсивная полоса спектра при 80 К – свободный экситон чистого  $\text{ZnS}$  327 нм.

Смещение края поглощения до 380 - 400 нм может определяться выделениями оксида, который содержит серу [11]. Спектр  $\text{ZnO}\cdot\text{S}$  и уменьшение ширины его запрещенной зоны с концентрацией серы объясним с позиций теории антипересекающихся зон по аналогии с  $\text{ZnS}(\text{O})$ .

Учитывая присутствие выделений, следует констатировать, что наблюдающаяся для всех образцов полоса свободного экситона чистого  $\text{ZnS}$  в спектрах КЛ 327 нм или отражения 326,5 нм не является свидетельством отсутствия растворенного кислорода в объеме монокристаллов.

Действительно, с увеличением глубины проникновения электронного пучка РЭМ на ~1-2 мкм появляется более ДВ экситонная полоса 332 нм (кривая 1' на рис 2.5.6), которая усиливается с интенсивностью возбуждения.

При съемке спектров ИКЛ из объема кристалла  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  с глубины проникновения электронного пучка ~ 200 мкм эта экситонная полоса наблюдается как единственная [22,98], а экситон «чистого  $\text{ZnS}$ » отсутствует.

Модель рис. 2.5.5 определяет еще одну особенность свечения меди в  $\text{ZnS}$  – природу *зеленого свечения сульфида цинка*  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  [107,108,140]. Для обоснования этого рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о зеленом свечении  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  [1,11,108,140,144,146], которые приводятся ниже с нашими комментариями в скобках.

Согласно [1,108] зеленое свечение  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  наблюдается только при наличии кислорода, всегда одновременно с синим ( $\text{SA}_{\text{Cu}}$ ). При этом центрами зеленого и синего свечения являются ассоциаты  $\text{Cu}-\text{O}$  с разным содержанием кислорода (напр., на выделениях и в матрице). По другим данным для возникно-

вения зеленого свечения требуется Cu в двух состояниях: в межузлиях  $Cu_i^*$  и в узлах  $Cu_{Zn}$ .

Спектральное положение зеленой полосы не постоянно и приходится на 505 или 520(530) нм (бесфононый компонент и фононный повтор). В ряде работ высказывалось предположение, что зеленое и синее свечение  $ZnS \cdot Cu$  определяются переходами на один и тот же акцепторный уровень ( $E_{SA(Cu)}$ ), но “зеленые” и “синие” центры могут концентрироваться в разных местах кристалла (на выделениях и в матрице).

Приведенная модель (рис. 2.5.5 а) предполагает выполнение всех этих противоречивых условий возникновения зеленого свечения  $ZnS \cdot Cu(O)$ . Уровень  $E_{Cu/O_s}$  выявляется по спектрам возбуждения зеленого свечения 505 нм (см. разд.2.7) в кристаллах  $ZnS \cdot Cu(O)$  с избытком Zn над стехиометрией и высоким содержанием кислорода. Преобладающими дефектами в таких кристаллах являются акцепторные SA центры, которые и определяют уровни рекомбинации  $E_{SA(Cu)}$ .

По всем данным центры зеленого свечения кристаллов  $ZnSZn$  располагаются в области скоплений: меди и кислорода. Избыток Cu неизбежно изменяет собственно-дефектную структуру  $ZnS$  в области скоплений с переходом к избытку серы и возникновению SAL центров. Локализация  $Cu_iO_s$  комплексов в скоплениях, не исключает, что их агломераты являются 2-ой фазой, а уровни  $E_{Cu/O_s}$  определяют дно подзоны проводимости включения.

Сложная структура кристаллов  $ZnS \cdot Cu(O)$  с зеленым свечением 505(530) нм отражается в спектрах возбуждения свечения (см.разд. 2.7).

Можно полагать, что «зеленое» излучение  $ZnS \cdot Cu(O)$  подобно люминесценции 477(490) нм  $ZnSe Cu (O)$ , описанной выше.

При этом последнее наблюдалось при избытке Se. Свечение связано с такими же  $\text{Cu}_i\text{O}_{\text{se}}$  центрами, но уровнями рекомбинации могут служить только акцепторные уровни SAL центров, преобладающих в таких кристаллах. Поэтому оно описано как  $E_{\text{Cu}_i\text{O}_{\text{se}}} \rightarrow E_{\text{SAL}}$ .

Таким образом, модель, построенная в соответствии с теорией антипересекающихся зон [27-39, 203], объясняет особенности спектров таких кристаллов, многие из которых исследованы и ранее, но не имели приемлемой интерпретации.

## **2.6. Самоактивированное свечение $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с позиций теории ВАС [83,106, 90, 96, 204]**

Примером влияния ИЭП, слабо искажающей основную решетку матрицы, может быть S или Se в кристаллах ZnSe-ZnS. В ряду O-S-Se-Te пара S-Se имеет наименьшую разницу в свойствах, в результате при анионном замещении не наблюдается изменения зонной структуры [60-63]. Система твердых растворов  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  имеет неограниченную взаимную растворимость. Поэтому можно ожидать, что зависимость  $E_g$  от состава  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  близка к линейной. Литературные данные характеризуются большим разбросом и противоречивы [88-94, 204].

В работе [89] дан теоретический расчет изменения ширины запрещенной зоны от состава и одновременно от температуры. По согласованным с экспериментом данным для исходных компонентов в этой работе рассчитывалась зонная структура  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Получена нелинейная зависимость для соответствующего прямым переходам зазора  $E_{\Gamma-\Gamma}$  или ( $E_g$ ). Она обнаруживает прогиб вниз и минимум в области составов  $x = 0,65$ . Правомерность

методики расчета и, следовательно, полученных результатов, проверена на сплавах III-V, для которых отмечалось хорошее согласие с экспериментом.

Наши экспериментальные данные описаны в работах [96,106] и соответствуют зависимости:

$$Eg(x) = Eg^{ZnSe} + (Eg^{ZnS} - Eg^{ZnSe} - K_{bw}) \cdot x + K_{bw} \cdot x^2$$

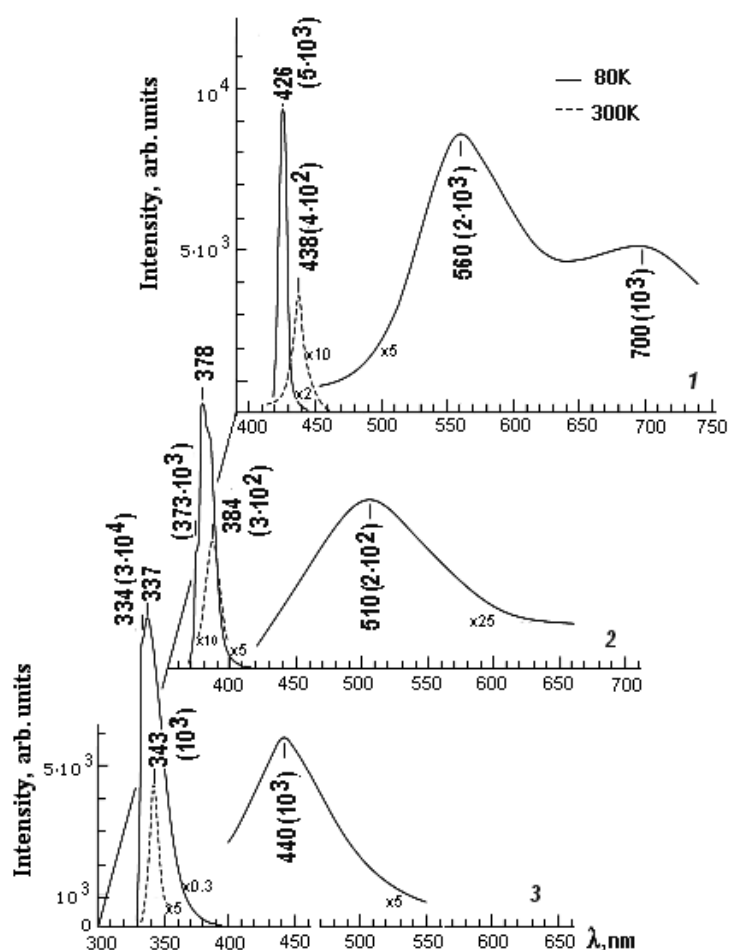
Коэффициент прогиба этой параболической зависимости  $K_{bw}$ , равный 0,66 совпадает с минимумом в области средних составов при  $x \approx 0,7$ . Ход экспериментальной кривой  $Eg(x)$  близок к теоретической [89]. Полученные результаты подтверждают и уточняют незначительную нелинейность зависимости  $E_g$  от состава  $x$ , изогнутую вниз для средних составов в системе ZnS-ZnSe.

Исследовано влияние кислорода на самоактивированное свечение конденсатов  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Выращенные с избытком Zn они имеют в КЛ типичные полосы экситонного и SA свечения (рис. 2.6.1- 2.6.2).

Самоактивированные полосы КЛ в спектрах  $ZnS_xSe_{1-x}$  смещаются спектрально с составом, который определяется как отношением S/Se, так отклонением от стехиометрии  $Zn/(S+Se)$ .

Схема, соответствующая изменению спектров, приведена на рис. 2.6.2. Спектральное смещение полос самоактивированного свечения для постоянного по  $x$  состава в пределах SA или SAL областей связано с изменением концентрации растворенного кислорода. Выделена “область SA полос”, а также SAL свечения. Границы областей SA и SAL нанесены в соответствии с нашей аналитической зависимостью  $Eg(x)$  (разд. 2.2). Расчет-

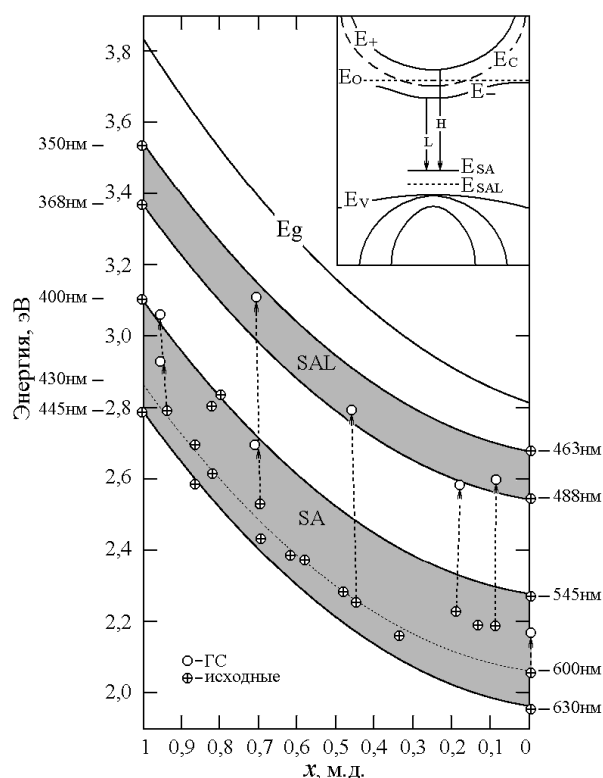
ные области на рис. 2.6.3 ограничены L и H компонентами SA и SAL свечения.



**Рис. 2.6.1.** Типичные спектры КЛ (M1) исходных образцов CVD  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  при  $x$ : (1) – 0,23; (2) – 0,7; (3) – 0,94. Приведены длины волн в нм и (в скобках) интенсивности полос. Содержание кислорода  $[\text{O}]_{\text{общ}}$ :  $10^{19}$  (1),  $6 \cdot 10^{19}$  (2),  $10^{20}$  (3)  $\text{см}^{-3}$ .

На рис.2.6.2 Положение границ L и H для SA области построено при  $[\text{O}_{\text{S(Se)}}] = 1$  мол%. Расчетная концентрация растворенного кислорода для SAL свечения выбрана 0,1 мол%, поскольку растворимость кислорода кристаллах с избытком S(Se) примерно на порядок уменьшается [84]. Возможное изменение  $[\text{O}_{\text{S(Se)}}]$  в SAL области количественно меньше, чем в SA, поэтому область SAL на рис. 2.6.3 более

узкая, чем SA. Положение максимумов полос в спектрах исходных образцов обозначено соответствующими точками на диаграмме рис. 2.6.2.



**Рис. 2.6.2.** Зависимость спектрального положения полос самоактивированной люминесценции от состава  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . На вставке – схема антипересекающихся зон, инициируемых кислородом, уровень которого над  $E_c \sim 0,16$  и  $0,11$  эВ для  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  соответственно.

Как видно, для всего диапазона исходных составов  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  с избытком Zn, свечение попадает в область SA. Величина длинноволновых сдвигов самоактивированных полос по x достигает сотен мэВ, например, до 600 мэВ на рис. 2.6.2 [83].

При этом следует отметить, что положение большинства SA полос исходных образцов сульфоселенидов сдвинуто от L компоненты в высокоэнергетическую сторону (точечная кривая на рис. 2.6.2). Это свидетельствует о том, что исходные образцы близки по составу к стехиометрии и содержат сравнительно ма-



ло растворенного кислорода. Ход зависимости, рассчитанный по этим точкам, при  $x$ , равном 1 или 0, дает типичные положения SA полос 430 нм (ZnS) и 600 нм (ZnSe), которые наблюдаются в спектрах таких кристаллов, достаточно чистых по кислороду [92,11]. С позиций теории “антипересекающихся зон” мы наблюдаем SA свечение, соответствующее переходам, близким к  $E_C \rightarrow E_V$ .

В сравнении со спектрами исходных кристаллов исследованы спектры КЛ тех же образцов после *газостатирования*. Газостатирование проводилось для улучшения совершенства структуры [104]. В процессе ГС концентрация  $[O]_{\text{общ}}$  остается постоянной, но кислород переходит в растворенное состояние как в объеме основного кристалла, так и в области скоплений.

Как отмечалось и ранее [96,104,112], повышенное давление ГС способствует образованию дефектов, уменьшающих объем. При ГС сложного состава сульфоселенидов эффект намного сильнее, так как возможно образование большего количества уменьшающих объем дефектов при взаимодействии основных компонентов S/Se(наряду с O/Se, O/S и пр.). Образование дефектов замещения  $S_{Se}$  наиболее полно количественно должно протекать в области средних составов, когда соотношения концентраций серы и селена сравнимы.

Требование уменьшения объема кристалла определяло и растворение кислорода с образованием меньшего по объему дефекта замещения  $O_S$ , и выход цинка  $Zn_i$  из межузлий (см. разд. 2.3). О выходе после ГС межузельного цинка (основного мелкого донора) свидетельствуют, например, возникновение ИК спектра иона  $Cu\ 3d^9$ , т.к.опускание уровня Ферми приводит к перезарядке иона  $Cu\ 3d^{10} \rightarrow Cu\ 3d^9$  [98,104,165].

С увеличением концентрации растворенного кислорода  $[O_s]$  при ГС изменение спектров сложное и может быть объяснено только на основе теории ВАС. Так, отмечался усиление коротковолнового сдвига SA полос. В работе [98] показано, что после газостатирования с увеличением концентрации растворенного кислорода  $[O_s]$  в ZnS полоса SA излучения исходных образцов сдвигается в высокоэнергетическую сторону более, чем на 350 мэВ, поскольку загасает ее длинноволновая составляющая ( $L$ ) и усиливается коротковолновая ( $H$ ). На вставке к рис. 2.6.2 приведена схема, соответствующая такому изменению спектров.

Для газостатированных образцов изменяется *тип самоактивированного свечения* исходного  $ZnS_xSe_{1-x}$ . В случае составов, близких к стехиометрическому ZnSe, ГС приводит к возникновению SAL свечения, а SA полностью загасает.

Для составов со стороны ZnS ( $x > 0,7$ ) в спектрах КЛ после газостатирования SAL свечение не возникает, а остается полоса SA, коротковолновое смещение которой подобно изменениям, наблюдавшимся на ZnS. Коротковолновый сдвиг SA полосы после ГС для ( $x = 0,94$ ) составлял примерно 100 мэВ. Это свидетельствует о появлении переходов  $E_+ \rightarrow E_{SA}$ . Изменение спектрального положения самоактивированных полос ряда образцов после ГС показано на рис. 2.6.2.

Полученные изменения самоактивированного свечения после ГС получают объяснение при рассмотрении равновесия собственных точечных дефектов (СТД) в ZnS и ZnSe [83,100,101]. Так, обнаруженный переход от SA свечения исходных образцов к SAL свечению после ГС соответствует переходу состава кристалла с избытком цинка к недостатку Zn, т.е. к избытку металлоида [100]. В ZnSe согласно расчетам равновесия

СТД, область с избытком цинка более узкая и образцы, выращенные при том же давлении  $P_{Zn}$ , имеют меньший избыток цинка  $[Zn_i^\bullet]$ , чем в  $ZnS$  [100,101]. Поэтому для составов, близких к  $ZnSe$ , переход через точку стехиометрии после частичного удаления  $Zn_i^\bullet$  при ГС осуществляется значительно легче. Образцы со стороны  $ZnS$  оставались при этом в пределах той же области с избытком цинка, и сохранялось SA свечение.

Для ряда образцов  $ZnS_xSe_{1-x}$  при ГС с очисткой основной части кристалла и образованием кислородных скоплений наблюдалось разделение фаз и выделение  $ZnO$ .

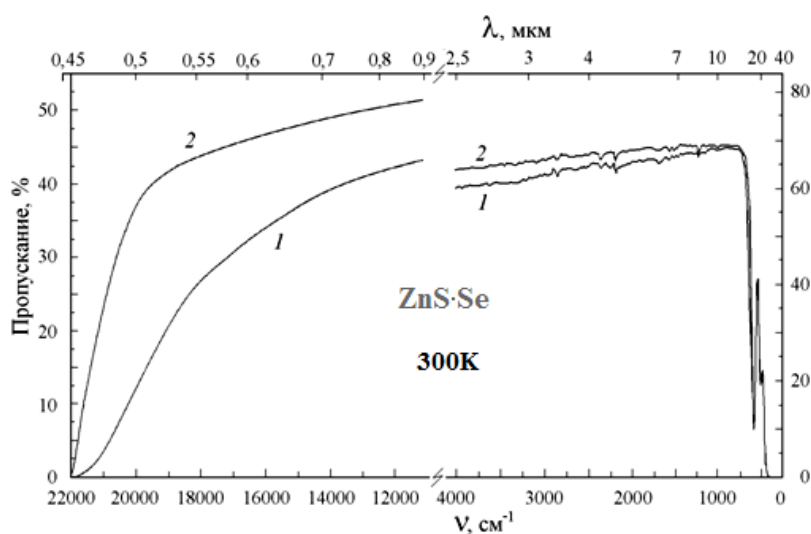
*Экситонные полосы* КЛ  $ZnS_xSe_{1-x}$  при малых значениях  $x \sim 0,1$  после ГС обнаруживали низкоэнергетический длинноволновый сдвиг порядка 5 мэВ по сравнению с исходными (рис. 2.6.1-2.6.2, кривые 1), который можно объяснить увеличением растворенного кислорода. С возрастанием  $x > 0,3$  отмечена тенденция к нарастанию сдвига экситонных полос в противоположную – высокоэнергетическую сторону. Уже при  $x = 0,45$  сдвиг достигает 15 мэВ, что перекрывает смещение, обязанное уменьшению  $E_g$  за счет растворения кислорода.

В области средних составов высокоэнергетическое смещение экситонных полос после ГС достигает больших значений (до 86 мэВ). При этом на сколах крупных зерен и особенно на дефектных участках конденсатов  $ZnS_xSe_{1-x}$  под микроскопом обнаруживаются выделения Se, наибольшие для средних составов. По-видимому, высокоэнергетическое смещение экситонных полос для таких образцов, связано с вытеснением Se при вхождении серы в узлы селена  $S_{Se}$ .

Смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область после газостатирования подтверждается исследованиями пропускания. На рисунке 2.6.3 приведены спек-

тры пропускания одного из образцов сульфоселенида  $\text{ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$  до и после ГС.

Из рисунка видно, что помимо КВ смещения края поглощения после ГС увеличивается прозрачность кристаллов как в видимой, так и в ИК области спектра. Аналогичное смещение края фундаментальной абсорбции наблюдалось и при уменьшении концентрации растворенного кислорода в ZnSe при общем увеличении прозрачности во всем исследованном спектральном диапазоне.



**Рис. 2.6.3.** Спектры пропускания образцов исходного (1) и газостатированного (2) сульфоселенида цинка.

Очевидно, что в процессе ГС сульфоселенида цинка, как и в случае ZnS, имеет место очистка основной части кристаллов от избытков компонент и кислорода, которые концентрируются в малые по объему скопления.

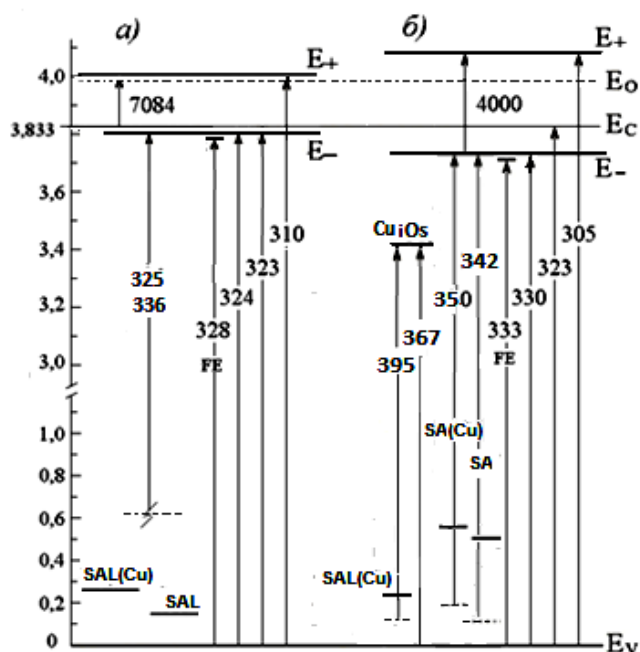
В заключение отметим, что результаты эксперимента могут быть использованы для полуколичественного контроля состава аналогичных кристаллов твердых растворов на основе  $\text{A}^2\text{B}^6$  и отклонения от стехиометрии.

## 2.7. Поглощение, спектры возбуждения и пропускания кристаллов, содержащих кислород, в модели антипересекающихся зон[114]

С позиций теории антипересекающихся зон введение изоэлектронной примеси кислорода в решетку ZnS, ZnSe существенно усложняет зонную модель вблизи  $k = 0$  [114].

Мультизона предполагает возможность появления новых полос в поглощении, спектрах возбуждения люминесценции, общего увеличения поглощения кристаллом. Возникает интенсивное “дополнительное” поглощение в существенно более ДВ области по сравнению с краем фундаментальной абсорбции более чистого по кислороду кристалла или его частей и приповерхностных слоев.

На рис. 2.7.1 представлена расчетная модель для переходов с поглощением на примере ZnS(O) и ZnS·Cu(O).



**Рис. 2.7.1.** Оптические переходы с поглощением при 80 К в зонной модели для кристаллов ZnS·O и ZnS·Cu(O).

Модель уточнена по сравнению с [204]. Как отмечалось в разд. 2.5, введение меди существенно влияет на зонную структуру ZnSe(O). Расчеты проведены для концентраций растворенного кислорода в ZnS: (а) – 0,1 мол% и (б) – 1 мол%. Длины волн переходов указаны в нм, зазоры  $E_- \rightarrow E_+$  даны в  $\text{см}^{-1}$ , энергии уровней в эВ.

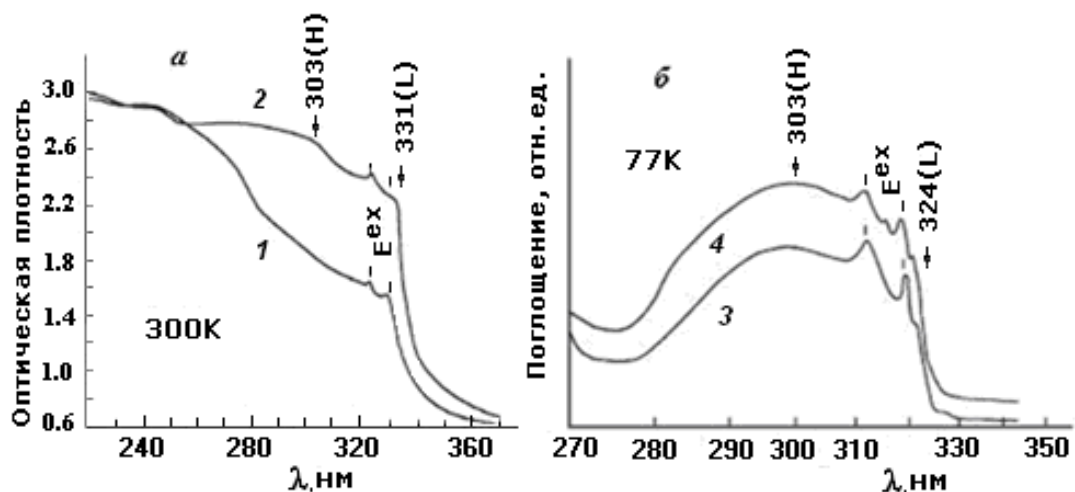
Рассмотрим ниже особенности спектров ZnS(O), уточненные по сравнению с [204]. Наблюдаемые полосы поглощения ZnS при растворении в нем кислорода можно разделить по областям спектра, в которых они проявляются.

**Влияние кислорода на поглощение в области края фундаментальной абсорбции.** При растворении кислорода край фундаментального поглощения смещается в ДВ сторону, что прежде всего определяется межзонными переходами  $E_V \rightarrow E_-$ . Низкоэнергетический сдвиг края поглощения при увеличении концентрации кислорода описан в разд. 2.1-2.4. Показано, что смещение, которое составляет 75(90) мэВ на 1 мол%  $[\text{O}_\text{S}]$  для сфалерита (вюрцита) ZnS, как и смещение 100 мэВ на 1 мол%  $[\text{O}_\text{S}]$  для ZnSe, получает объяснение с позиций теории антипересекающихся зон.

На рис. 2.7.2,а приведены спектры поглощения при температуре 300К поликристаллических пленок ZnS(O)<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup>Экситонные полосы на рис.2.7.2 отмечены черточками на спектрах. Для исследуемых образцов они соответствуют (А,В) и С экситонам гексагональной пленки [5, 111].



**Рис. 2.7.2.** Спектры поглощения поликристаллических пленок ZnS, напыленных на кварце (1,3) и прошедших ампульную термообработку в парах Zn для растворения кислорода (2,4). Спектры 1, 2 измерены на спектрофотометре Hitachi при температуре 300 K; микрофотограммы спектров 3, 4 сняты на спектрографе ИСП-28 при 77 K. Толщина пленок ~ 0,3 мкм.

Увеличение концентрации растворенного кислорода после термообработки в парах цинка по сравнению с исходной пленкой (кривая 1) приводит к резкому росту поглощения (рис. 2.7.2, кривая 2) как в области ~300 нм за счет переходов  $E_v \rightarrow E_+$ , или H, так и длинноволновому сдвигу края поглощения, где возникает полоса 331-332 нм ( $E_v \rightarrow E_-$ ), или L.

Аналогичное изменение спектра фиксируется при 77 K (кривые 3, 4) фотографической методикой (см. разд. 2.1), которая выявляет максимум в области ~ 300 нм ( $E_+$ ) и низкоэнергетический сдвиг края ( $E_-$ ). В слоях, напыленных при избытке цинка, поглощение в области 300-330 нм иногда столь резко возрастает, что при 77 K выделяется в самостоятельную полосу. Последнее позволило предположить в ранних работах, что полоса должна иметь примесную природу [4,5].

С позиций теории антипересекающихся зон мы наблюдаем на рис. 2.7.2 при увеличении концентрации растворенного кислорода  $[O_s]$  усиление поглощения, обусловленного  $E_v \rightarrow E_{+(-)}$  переходами, возникновение которых возможно только в результате изменения зонной структуры, инициированной кислородом. Поскольку величина расщепления зоны проводимости зависит от  $[O_s]$ , то спектральное положение соответствующих полос поглощения может меняться. Учитывая линейное изменение ширины запрещенной зоны от концентрации растворенного кислорода [22], можно рассчитать положения полос поглощения, возникающих при переходах из  $E_v$  в подзоны  $E_-$  или  $E_+$ .

Приведенные ниже аналитические зависимости и данные табл. 2.7.1 определяют при 80 и 300 К взаимное расположение полос, связанных с  $E_-$  и  $E_+$  в спектрах поглощения ZnS или ZnSe кубической модификации, а также вюрцита ZnS(w):

$$E_{-(+)} = A [O_{S(Se)}] + C \quad (2.7.1)$$

$$E_{(+)} = C_{(+)} + C_{(-)} - E_{(-)} \quad (2.7.2)$$

$$\Delta = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (2.7.3)$$

**Таблица.2.7.1**

Коэффициенты соотношений 2.7. (1-3)

E, эВ	T, K	ZnS (s)		ZnS (w)		ZnSe(s)	
		A	C	A	C	A	C
$E_-$	80	- 0,075	3,833	- 0,1	3,906	- 0,1	2,813
	300		3,728		3,78		2,715
$E_+$	80 и 300	+ 0,075	3,993	+ 0,1	4,066	+ 0,1	2,923

*Примечание.*  $[O_s]$  и  $[O_{Se}]$ , мол% – концентрации растворенного кислорода в ZnS или в ZnSe. Размерность A- эВ/мол%, C -эВ. Учтено отсутствие температурного смещения сильно локализованного уровня кислорода  $E_o$  (см. рис. 2.7.1).

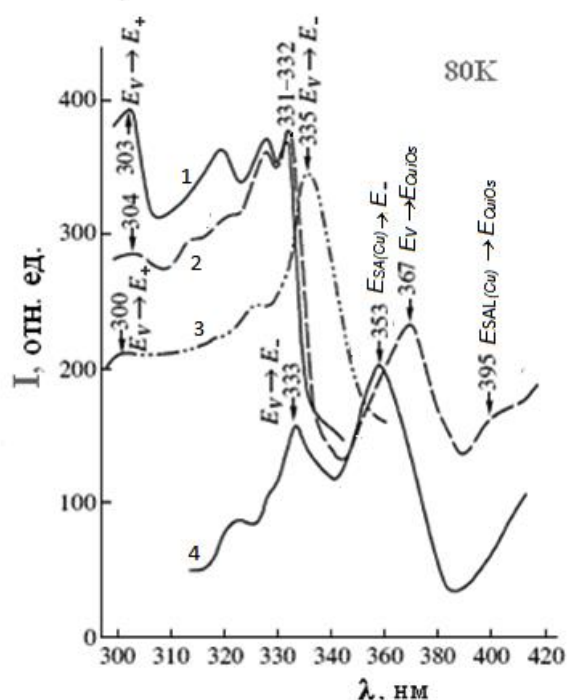


Расчет величины коэффициента поглощения в области основных переходов  $E_V \rightarrow E_+$  и  $E_V \rightarrow E_-$  показывает, что даже при учете отражения для разных образцов возможен разброс в пределах порядка. Аналогичные сведения имеются и в литературе [31,53,147,148]. Разброс данных отражает неравномерное распределение кислорода в кристаллах и, в частности, в объеме. Подтверждением этому является также присутствие во многих случаях наряду с краем “дополнительной абсорбции ( $E_-$ )” экситонных полос, почти не смещенных в ДВ сторону по сравнению с чистым кристаллом [22].

Согласно [146-148], увеличение концентрации ИЭП, хотя и дает смещение края фундаментального поглощения, но величина поглощения остается  $\sim 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Действительно, число состояний в зоне (подзонах) постоянно. Однако в неоднородных кристаллах усиление поглощения с ростом концентрации ИЭП может быть следствием увеличения числа кислородсодержащих скоплений в объеме. Помимо этого поглощение чистых участков накладывается на область поглощения  $E_V \rightarrow E_{+(-)}$ .

**Спектры возбуждения люминесценции.** Селективные полосы поглощения, соответствующие основным переходам  $E_V \rightarrow E_+$  и  $E_V \rightarrow E_-$ , проявляются при исследовании низкотемпературных спектров фотовозбуждения люминесценции. Рассмотрим спектры возбуждения люминесценции на примере  $\text{ZnS(O)}$ .

На рис. 2.7.3 приведены спектры фотовозбуждения люминесценции (ФВЛ) порошков  $\text{ZnS(O)}$ , отождествленных для увеличения количества растворенного кислорода при различных давлениях паров  $\text{Zn}$  [22].



**Рис. 2.7.3.** Спектры возбуждения полос люминесценции порошков ZnS(O): (1,4) – 390нм, SA(H); (3) – 430нм, SA (L) свечения; (2) – 530 нм зеленого свечения ZnS·Cu(O). Указаны длины волн в нм. Интерпретация уточнена по сравнению с [204].

В спектрах ФВЛ самоактивированного свечения SA, возникающего при переходах из  $E_-$  подзоны (L компонента SA свечения при 430 нм), преобладает интенсивная полоса 331 - 335 нм (рис. 2.7.3), что соответствует переходам  $E_V \rightarrow E_-$ . Спектральное положение этой полосы ФВЛ зависит от  $[O_S]$  и сопоставимо с типичным сдвигом края  $E_-$  с  $[O_S]$  в спектрах поглощения и отражения ~330-335 нм. Такая полоса ФВЛ, приведенная на рис. 2.7.3, смещается в пределах длин волн 331-332 нм при изменении концентрации растворенного кислорода 1,3 - 1,8 мол%.

Для образцов с недостатком Zn усиливается H компонента SA свечения 390нм. В спектрах возбуждения ее максимум приходится на 331 - 332 нм, что соответствует меньшему содержанию кислорода. В возбуждении L и H компонент SA-свечения

присутствует высокоэнергетический максимум ФВЛ при 300 - 304 нм, сопоставимый с переходами  $E_V - E_+$ . Он более интенсивный при возбуждении Н-компоненты (рис.2.7.3, кривая 1).

В области 320 - 330 нм в спектре ФВЛ регистрируются также слабые минимумы, обусловленные поглощением экситонными состояниями.

При больших концентрациях растворенного кислорода и избытке Zn в возбуждении L и Н компонент SA свечения проявляется также более длинноволновая полоса при  $\sim 350$  нм, как, например, на кривой 4рис. 2.7.3. Сопоставление со схемой рис. 2.7.1 показывает, что полоса ФВЛ при  $\sim 350$  нм, скорее всего, обязана переходам электронов с уровней  $E(SA)$  в подзону проводимости  $E_-$ . Эти факты указывают на высокую вероятность заполнения уровней  $E_+$  через  $E_-$ .

Следует отметить, что в спектрах отражения образцов с повышенной концентрацией растворенного кислорода также наблюдаются эти эффекты: два края “дополнительного поглощения”- первый, при  $\sim 333$  нм, связанный с  $E_-$ , и второй - более длинноволновый и слабый, при  $\sim 350-353$  нм, который в поглощении может полностью перекрывать коротковолновый. Оба края соответствуют полосам ФВЛ (кривая 4, рис. 2.7.3).

Спектр возбуждения зеленой люминесценции  $\sim 530$  нм, возникающей в ZnS(O) в присутствии фоновой примеси меди, более сложный. Прежде всего наблюдаются интенсивные полосы ФВЛ, соответствующие переходам  $E_V \rightarrow E_+$ , таким же, как в матрице (рис. 2.7.3, кривая 2). Кроме того, всегда обнаруживаются дополнительно две значительно более длинноволновые полосы ФВЛ при  $\sim 367$  и  $\sim 395$  нм. Согласно модели рис. 2.7.1 б, полоса возбуждения 367 нм определяется переходами в кислородных

скоплениях  $E_V \rightarrow E_{CuIOs}$ , как и полоса 395 нм, обязанная переходам  $E_{SAL(Cu)} \rightarrow E_{CuIOs}$ .

Край дополнительного поглощения  $\sim 350$  нм, также связан со скоплениями  $E_{SA(Cu)} \rightarrow E_-$  [202,139]. В основном это переходы  $E_{SA(Cu)} \rightarrow E_-$  (рис. 2.7.3) Перегиб на кривой 2 рис. 2.7.3 в области  $\sim 350$  нм слабо выражен, что характерно при отсутствии когерентной фазовой границы между матрицей и включениями. Спектральное положение КДП определяет концентрацию растворенного кислорода в скоплениях примерно 2 мол%. Через уровни медных центров возмозможновозбуждение L компоненты как SAL(Cu), так и SA(Cu) свечения, с участием  $E_-$  подзон.

Уточненная схема ФВЛ зеленого свечения ZnS(Cu) отличается, от интерпретации, предложенной и описанной в [204,139].

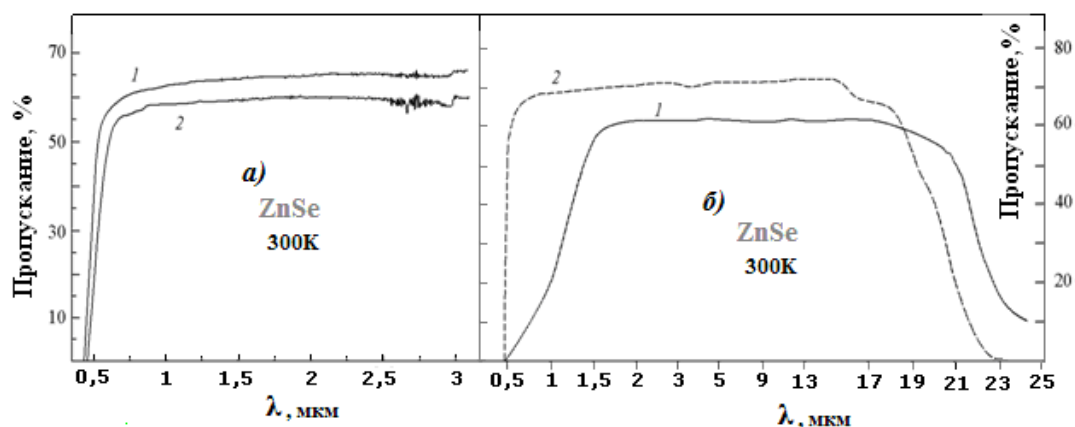
### ***Поглощение в полосе прозрачности ZnS и ZnSe.***

Полоса прозрачности чистых материалов, в частности  $A^2B^6$ , ограничена с коротковолновой стороны фундаментальным поглощением, с длинноволновой – многофононным спектром решеточных колебаний, чаще всего 2LO-компонентами [97, 92].

Для сфалерита ZnS и ZnSe это диапазоны 0,33 - (14,6 – 15,2) и 0,46 -(20,2 – 22,4) мкм соответственно. При наличии кислорода спектры пропускания обнаруживают не только сдвиг коротковолнового края фундаментального поглощения, но и общее уменьшение прозрачности в полосе пропускания. Последнее может определяться рассеянием на кислородсодержащих включениях.

На рис.2.7.4 показано влияние кислорода (в разных формах его присутствия) на пропускание в полосе прозрачности ZnSe [92,98]. Видно, что для реальных образцов ZnSe пропускание среднего ИК диапазона спектра заметно ниже теоретического.

Очистка образца от кислорода при газостатировании за счет коалесценции сдвигает край фундаментального поглощения в КВ сторону почти до “чистого” ZnSe и увеличивает прозрачность в полосе пропускания.

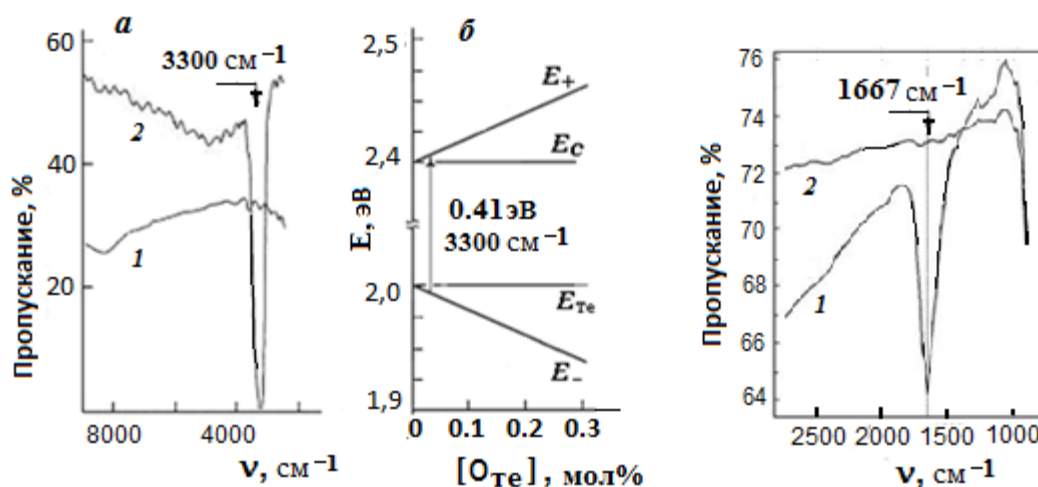


**Рис. 2.7.4.** Спектры пропускания ZnSe при 300K: (а) - CVD ZnSe с различной концентрацией  $[O]_{\text{общ}}$ , равной  $10^{18-19}$  (1) и  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (2); (б) - конденсат ZnSe, полученный перекристаллизацией через газовую фазу с избытком Zn (1), и теоретическая полоса пропускания ZnSe (2).

Особый интерес представляет область ИК спектров, где наблюдались селективные полосы поглощения, обязанные растворенному кислороду. Согласно модели антипересекающихся зон, они могут обнаруживать переходы между подзонами зоны проводимости ( $E_- \rightarrow E_+$ ) (рис. 2.7.5-2.7.6).

На рисунке 2.7.5а представлен подобный спектр пропускания монокристаллического скола ZnTe·O по данным [149]. Как видно, проявляется полоса поглощения 0,41 эВ ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ), которую авторы связывают с кислородом, концентрация которого в образце  $\sim 0,04 \text{ mol\%}$  ( $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Уровень кислорода  $O_{\text{Te}}$  расположен примерно на 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости  $E_c$  чистого ZnTe (рис. 2.7.5 б), поэтому наблюдаемая полоса по-

глощения сопоставляется ( $E_- \rightarrow E_+$ ) переходам электронов (см. рис. 2.7.1).



**Рис. 2.7.5.** Спектры пропускания поликристаллического образца  $\text{ZnTe}(\text{O})$  при 80 K [149] – (а) до и после отжига в парах  $\text{Zn}$  (1 и 2 соответственно) и схема расщепления с концентрацией кислорода  $[\text{O}_{\text{Te}}]$  зоны проводимости  $\text{ZnTe}(\text{O})$  – (б).

**Рис. 2.7.6.** Спектры пропускания при 300 K образца CVD- $\text{ZnS}$ : исходного (1), и газостатированного при 1500 атм и  $980^\circ\text{C}$  (2). Толщины образцов  $\sim 3 \text{ мм}$ .

Нами исследованы спектры пропускания полученных методом химического газофазного осаждения (CVD) конденсатов  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  [92,98]. На рис. 2.7.6 приведен спектр ИК пропускания для исходного CVD- $\text{ZnS}$  (кривая 1). Наблюдается интенсивная полоса поглощения при 6 мкм. Для переходов  $E_- \rightarrow E_+$  это соответствует величине расщепления зоны проводимости 206 мэВ. В образцах  $\text{ZnS}$  (сфалерита) такая величина расщепления может определяться присутствием растворенного кислорода в концентрации  $\sim 0,3 \text{ мол\%}$ . Согласно спектральному смещению экситонных полос в спектрах катодолюминесценции (20 мэВ), концентрация растворенного кислорода в образцах  $\text{ZnS}$ , действительно, соответствует 0,3 мол%. Присут-

ствие селективной полосы 6 мкм в спектре пропускания свидетельствует об однородном составе исследуемого образца.

После перекристаллизации в процессе газостатирования (рис.2.7.6, кривая 2) селективная полоса поглощения исчезает. В работах [92,104,123] показано, что газостатирование при высокой температуре более 1000 °С сопровождается перекристаллизацией кристаллов, коалесценцией с образованием неоднородных по составу участков с различными концентрациями кислорода, что приводит к размытию полосы.

## Глава 3. Оптические свойства CdS(O) с привлечением теории ВАС

### 3.1 Собственно-дефектная структура кристаллов CdS(O)

Исследование кристаллов CdS(O) проведено, учитывая опыт изучения систем ZnS-ZnSe(O) на базе теории “антипересекающихся зон”. Для CdS(O) по экспериментальным данным необходимо было определить параметры зонной структуры, рассчитать зонные модели, определяющие излучательные переходы и поглощение CdS. Изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$ , связанное с концентрацией растворенного кислорода, т.е. зависимость  $E_g(E_-) \sim [O_s]$  также отсутствовала.

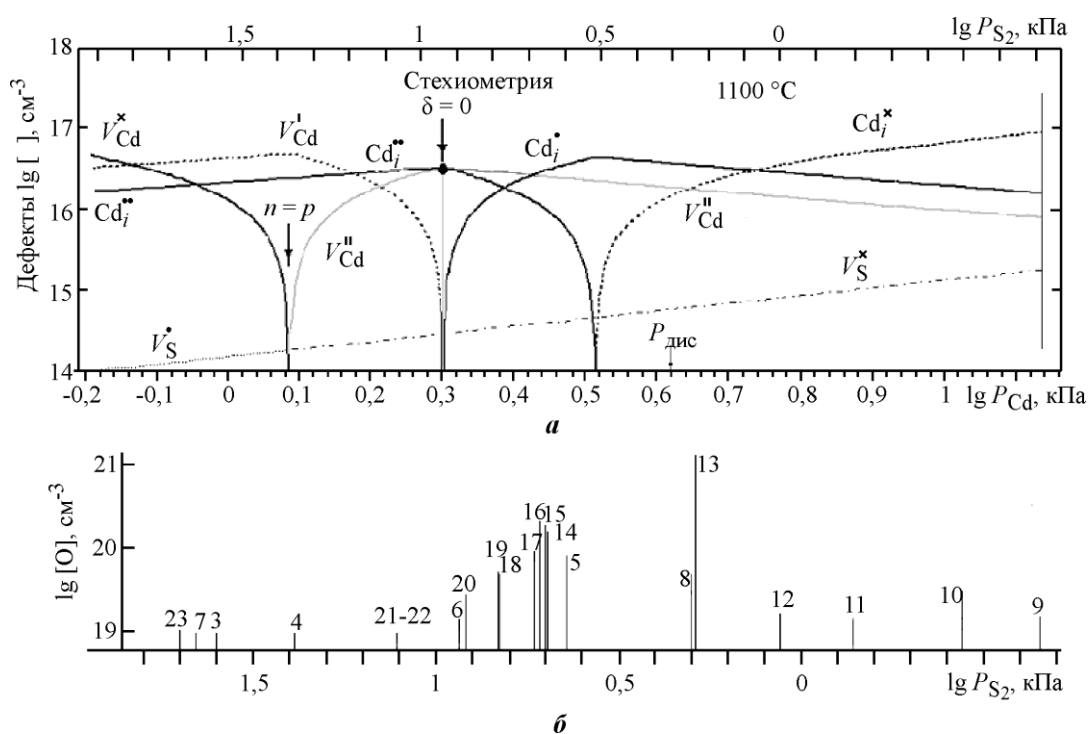
Для подтверждения выводов о роли собственных точечных дефектов (СТД) в люминесценции исследования CdS(O) проведены на кристаллах, выращенных с заданным отклонением от стехиометрии. В [84,153,154] описаны условия роста кристаллов CdS при 1100°C из паровой фазы при контролируемом давлении паров серы (Cd). Рис. 3.1.1,б представляет основную группу полученных для исследования кристаллов в виде штрих-диаграммы. Расположение на рисунке штриха с номером образца определяет на серной и кадмиевой шкалах – давления паров кадмия (серы) при росте.

Как оказалось, диапазон давлений паров компонентов при выращивании кристаллов для исследования по методике [153] обеспечивает рост CdS с двусторонней областью гомогенности. Она включает широкую область n-типа проводимости, примыкающую к точке стехиометрии, высокоомную область, переходящую при максимальном избытке серы в р-тип CdS. Предварительные исследования показали также, что кристаллы растут



сучастием кислорода. На штрих-диаграммерис 3.1.1,б концентрация кислорода  $[O]_{\text{общ}}$  охарактеризована длиной штрихов.

Расчет типа и концентрации собственных точечных дефектов CdS, соответствующих условиям роста кристаллов (рис. 3.1.1,а), проведен по схеме Шоттки-Френкеля с учетом современных сведений об энергиях образования и ионизации дефектов. В работе [84] описаны методика расчета и результаты исследования ряда электрофизических свойств выращенных кристаллов в сопоставлении с расчетной диаграммой, что подтвердило их соответствие.

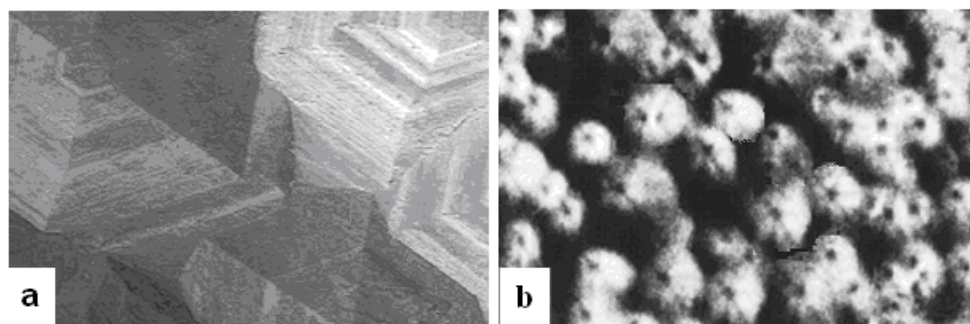


**Рис. 3.1.1.** Группа кристаллов CdS с указанием условий роста при 1100 °C и содержание в них кислорода по данным ХГХ анализа – (б) в сопоставлении с расчетной диаграммой равновесия STD – (а).

Анализ дефектообразования лег в основу интерпретации в последующих разделах особенностей оптических свойств тех же кристаллов в зависимости от типа собственных точечных

дефектов [204]. Кроме того, при исследованиях обычно не учитываются особенности кристаллической структуры образцов отклонениями от стехиометрии. Мы имели возможность изучить в РЭМ газофазные кристаллы, представленные на (рис. 3.1.1,б) [84]. Детали структуры выявляются на травленых срезах шайбах слитков. Оказалось, что кристаллическая структура монокристаллических образцов блочная и различна для близких к стехиометрии образцов или с избытком Cd (серы).

Расчетная диаграмма равновесия определила положение точки ( $\delta = 0$ ) – стехиометрии CdS, и это было подтверждено последующими исследованиями интенсивности экситонного свечения (см. разд. 3.2). Установление точки стехиометрии ( $\delta=0$  на диаграмме рис 3.1.1.а) позволило выяснить свойства таких кристаллов. Исследование кристаллической структуры стехиометрических образцов выделило их как наиболее совершенные.



**Рис. 3.1.2.** Микрофото кристаллов CdS, снятые в РЭМ:

- (а) – № 20 сторона 0001, увеличение  $\times 200$ , режим ВЭ, 20 кВ;
- (б) – № 20 сторона  $000\bar{1}$ , увеличение  $\times 1800$ , режим КЛ, 15 кВ.

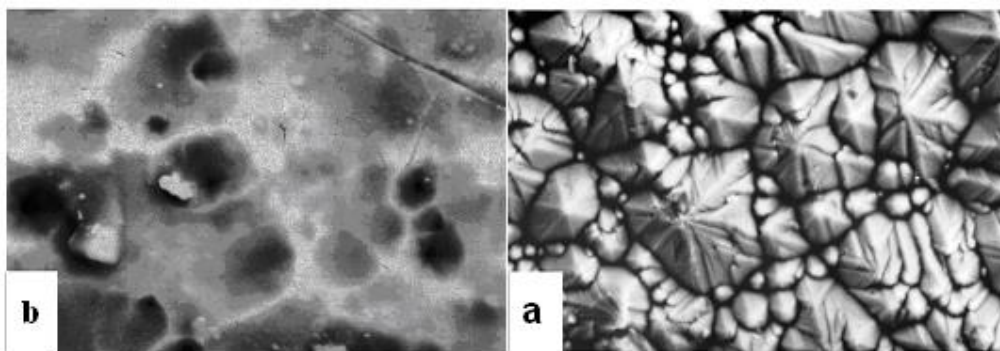
Практически, не имея разориентации при срастании блоков, формируется идеально мозаичный однородный по структуре монокристалл (рис. 3.1.2,а). Размер блоков в поперечном сечении составляет  $\sim 100$ - $200$  мкм. Крупные блоки после травления с Cd стороны 0001 обнаруживают слабо выраженный слоистый

контраст в плоскостях, нормальных к оси роста  $[0001]$ . Содержание кислорода в кристаллах порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Травление образцов стехиометрического состава давало ямки с кадмиевой  $0001$  и бугорки с серной  $000 \bar{1}$  стороны. На серной стороне при травлении сильнее развивается макрорельеф, обязанный протравливанию участков порядка 5-10 мкм по границам блоков с гексагональной огранкой (рис. 3.1.2,b).

Была выделена также группа кристаллов – “*области стехиометрии*” – состава: от точки  $\delta=0$  до  $P_{\text{дис}}$  на диаграмме рис. 3.1.1. Эти кристаллы растут при избыточных давлениях паров серы, но малых ( $P_{\text{S}_2} < 1 \text{ кПа}$ ). При  $P_{\text{Cd}} < P_{\text{дис}}$  они уже соответствуют по составу избытку кадмия (см. рис.3.1.1,б). Эти кристаллы с основным типом дефектов –  $\text{Cd}_i^+$  весьма совершенны по структуре и очень однородны в объеме. Обращает на себя внимание увеличение в них концентрации растворенного кислорода  $[\text{O}_\text{S}]$  с увеличением  $[\text{Cd}_i^+]$ , как это видно из рис. 3.1.1,б. Очевидно, кислород входит в CdS для компенсации определенных собственных точечных дефектов. Такие кристаллы, как показано в [200], термодинамически наиболее устойчивы.

Структура кристаллов, выращенных *при избытке серы*, иная. Избыток серы при выращивании усиливает разориентацию, уменьшается размер блоков, различных по величине от 1 до 10 мкм. При наибольшем давлении паров серы  $\sim 50 \text{ кПа}$  растут вискеры (рис.3.1.3,а). Основными дефектами в них являются вакансии кадмия, которые при большой концентрации легко коагулируют и дают множественные поры. Это показано на рис. 3.1.3,б. Нестабильность таких образцов CdS (в частности, р-типа проводимости), связана также с присутствием в атмо-

сфере роста неконтролируемого кислорода, который приводит к уходу избытка серы из кристалла в виде газообразного  $\text{SO}_2$ . Кристалл при этом изменяет состав и может изменить тип проводимости.

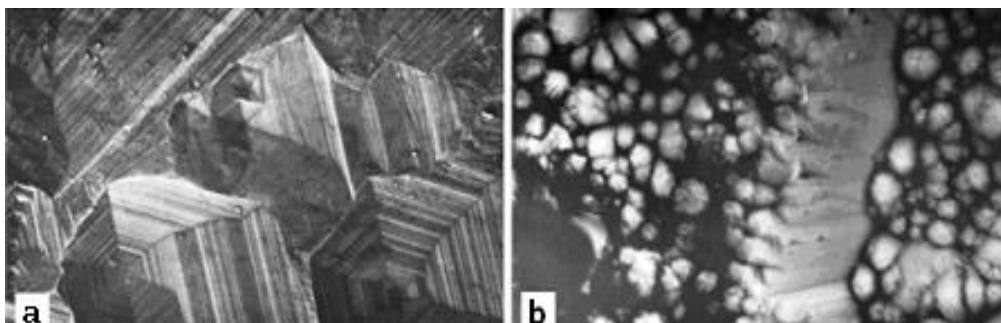


**Рис. 3.1.3.** Микрофотографии кристаллов  $\text{CdS}\cdot\text{S}$  (режим ВЭ):

(a) – № 23 серная сторона  $000\bar{1}$ , увеличение  $\times 1500$ , 17 кВ;

(b) – № 7 сторона  $000\bar{1}$ , увеличение  $\times 1500$ , 17кВ;

Кристаллы при введении в паровую фазу *избытка кадмия*  $P_{\text{Cd}} > P_{\text{дис}}$  обнаруживают усиление слоистой неоднородности (рис. 3.1.4,а). В режиме COMPO при большом увеличении отмечается неоднородность состава темных и светлых слоев, хотя из-за малых размеров  $< 0,6\text{-}1$  мкм уточнить их состав не удается.



**Рис. 3.1.4.** Микрофотографии кристаллов  $\text{CdS}\cdot\text{Cd}$ , снятые в

РЭМ в режиме ВЭ: (a) – №10 серная сторона  $000\bar{1}$  увеличение

x2900, 17 кВ; (b) – №13 кадмиевая сторона 0001, увеличение x250, 17кВ;

На дефектных участках в местах неплотного срастания блоков видна разориентация блоков (рис. 3.1.4,b). Отдельные блоки вытянуты вдоль направления роста [0001]. С серной стороны крупные блоки этих кристаллов CdS·Cd растравливаются, и выделяются выступающие гексагональные головки размером ~2 мкм. Характерные неоднородности структуры кристаллов с большим избытком Cd – это выделения металлического кадмия в результате распада твердого раствора CdS·Cd.

В отдельных кристаллах с избытком кадмия ХГХ анализом обнаружено содержание кислорода до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  (№13 на рис.3.1.1,б), что не характерно для всех образцов CdS·Cd. Как будет показано в разд. 3.6, такие образцы содержали в объеме оксид кадмия. В просвечивающем оптическом микроскопе видны сине-черные в проходящем свете участки оксида на фоне янтарного основного кристалла CdS [155].

### **3.2. Анализ растворимости кислорода в CdS и связь с собственными точечными дефектами**

В связи с кристаллохимическим несоответствием кислородного атома с анионами серы в CdS при большой разнице электроотрицательностей следовало ожидать сравнительно низкой растворимости этой изоэлектронной примеси (~1мол%), как это имеет место и для других систем НМAs [27,31,39,61,75]. При этом термодинамические расчеты взаимодействия компонентов в системе Cd-S-O подтверждают, что присутствие примеси кислорода неизбежно при всех обычных методах роста кристаллов

CdS из газовой фазы. Кислород при этом входит до предела насыщения [6].

Монокристаллы, выращенные для исследования, содержали кислород в достаточно большом количестве (см.рис. 3.1.1). Так, в образцах, выращенных при избытке серы, минимальное содержание кислорода  $[O]_{\text{общ}} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а для составов с избытком кадмия порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В отдельных образцах, выращенных при избыточных давлениях паров Cd (рис. 3.1.1,б), повышенное содержание кислорода (до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдалось в результате совместной с сульфидом кристаллизации CdO.

Следует отметить, что сама возможность определения содержания кислорода в объеме кристалла, представляет большую проблему в силу ряда причин. Например, современный *рентгеновский количественный микроанализ* дает информацию из небольшой глубины поверхностного информационного слоя  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Нами был проверен предел чувствительности по кислороду этого метода [12,157,158]. Микроанализ не выявлял кислород при исследовании свежих сколов большинства наших кристаллов, в которых по данным химического газохроматографического (ХГХ) анализа, содержание  $[O]_{\text{общ}}$  достигало  $\sim 1 \text{ мол\%}$  ( $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Однако в тех же образцах после старения или после съемки спектров КЛ по методике М1 микроанализатор обнаруживал присутствие кислорода, причем при энергии электронного пучка 10 кэВ в большем количестве, чем при 20 кэВ. Это содержание кислорода, выявленное микроанализатором при малых энергиях электронов  $\leq 10 \text{ кэВ}$ , превышало  $[O]_{\text{общ}}$ , известное нам по данным химическогогазо- хроматографического (ХГХ) анализа, на порядок и более. Очевидно, что информация соответствует окисленной поверхности. Проверка предела чувствительности микроанализатора показала, прибор устойчиво

обнаруживал кислород только при его содержании примерно  $7,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (0,5 масс% или 3 мол%).

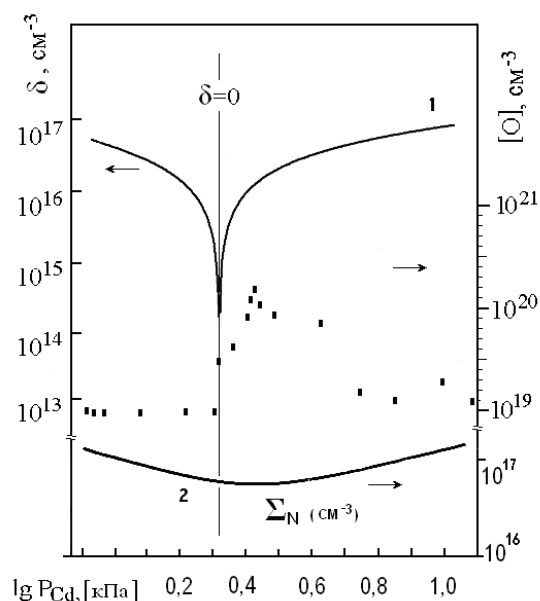
Нами опробованы для определения содержания кислорода в CdS(O) различные методы: нейтронно-активационный анализ на быстрых нейтронах [10], метод вторичной ионной масс-спектрометрии [11] и химический анализ с включением газовой хроматографии (ХГХ) [12,158].

В связи с использованием в основном последнего, более доступного метода, с пределом чувствительности по кислороду  $1 \cdot 10^{-4}$  масс%, была модифицирована методика ХГХ анализа. Результаты опубликованы в [12], а более подробное описание дано в [157]. Анализ основан на взаимодействии кислорода с серой при высокой температуре в закрытой системе. Согласно термодинамическим данным сера связывает кислород, переводя его в диоксид серы, из всех практически важных кислородосодержащих комплексов и скоплений в CdS (за исключением оксидов Si). Экспериментально установлено время, при давлении серы порядка 30 атм и температуре проведения анализа  $1000^\circ\text{C}$ , достаточное для достижения полноты извлечения. Метод определяет концентрацию кислорода  $[\text{O}]_{\text{общ}}$ , усредненную в объеме трех навесок по 0,2 мг. При этом измельчение навески не требуется.

Анализ взаимодействия серы с рядом оксидов показывает, что методика ХГХ может быть использована для контроля содержания кислорода во всех соединениях  $\text{A}^2\text{B}^6$ , уровень загрязнения которых этой фоновой примесью соответствует пределам применимости анализа  $5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$  масс%.

Результаты исследований концентрации кислорода в исследуемой группе монокристаллов CdS, полученные нами с ис-

пользованием методики ХГХ анализа, приведены на рис. 3.2.1 (по данным рис. 3.1.1,б).



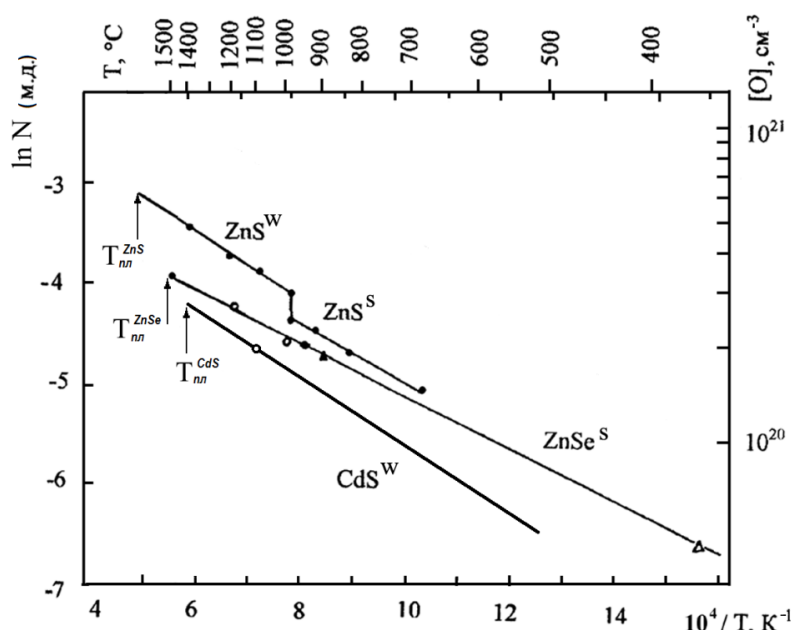
**Рис. 3.2.1.** Зависимость концентрации кислорода в кристаллах (точки), отклонения от стехиометрии (1) и суммарной концентрации собственных точечных дефектов СТД (2) от давления паров  $P_{Cd}$  при выращивании кристаллов CdS.

Как видно из рисунка, растворимость кислорода растет не плавно с уменьшением давления паров серы  $P_{S_2}$ , что предполагается диаграммой Ван Гула [159], а в сравнительно узком диапазоне давлений паров компонентов.

Кислород входит при росте вCdS с небольшим избытком кадмия и достигает максимальной концентрации в кристаллах “области стехиометрии” (см. выше). Для них характерно увеличение точечных дефектов определенного типа, а именно  $Cd_i^+$ . Вхождение кислорода в решетку  $A^2B^6$  и ранее связывалось с этими дефектами [160], поскольку кислород может обеспечить их объемную и частично зарядовую компенсацию, т.е. стабилизацию центров.



Оценим по нашим данным температурную зависимость растворимости кислорода в CdS (рис. 3.2.2).



**Рис. 3.2.2.** Температурная зависимость растворимости кислорода в ZnS и ZnSe [11,16,92]. Для CdS данные рис. 3.2.1.

На рис. 3.2.2 приведены в сравнении полученные нами экспериментально значения для предельной при 1100°C растворимости кислорода в CdS при избытке Cd и имеющиеся в литературе результаты по растворимости кислорода в сульфиде и селениде цинка при избытке Zn [11,16,92]. Аналитические зависимости  $[O]$  от температуры для этих данных приведены ниже.

$$[O]_{\max}^{\text{ZnSe (s)}} (\text{см}^{-3}) = 2,2 \cdot 10^{22} \cdot \exp \left( -0,265 \cdot \frac{10^4}{T} - 2,440 \right)$$

$$[O]_{\max}^{\text{ZnS (s)}} (\text{см}^{-3}) = 2,3 \cdot 10^{22} \cdot \exp \left( -0,210 \cdot \frac{10^4}{T} - 2,920 \right)$$

$$[O]_{\max}^{\text{ZnS (w)}} (\text{см}^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{22} \cdot \exp \left( -0,270 \cdot \frac{10^4}{T} - 2,260 \right)$$

$$[O]_{\max}^{\text{CdS (w)}} (\text{см}^{-3}) = 1,8 \cdot 10^{22} \cdot \exp \left( -0,270 \cdot \frac{10^4}{T} - 2,533 \right)$$

Как видно, растворимость кислорода при 1100<sup>0</sup>С в CdS, действительно, порядка 1 мол%, что близко к ZnSe (~1,4 мол%) и вдвое ниже, чем в ZnS<sup>(w)</sup> (~2 мол%). Эта величина растворимости кислорода в CdS заметно меньше, чем предполагалось ранее в работе [156].

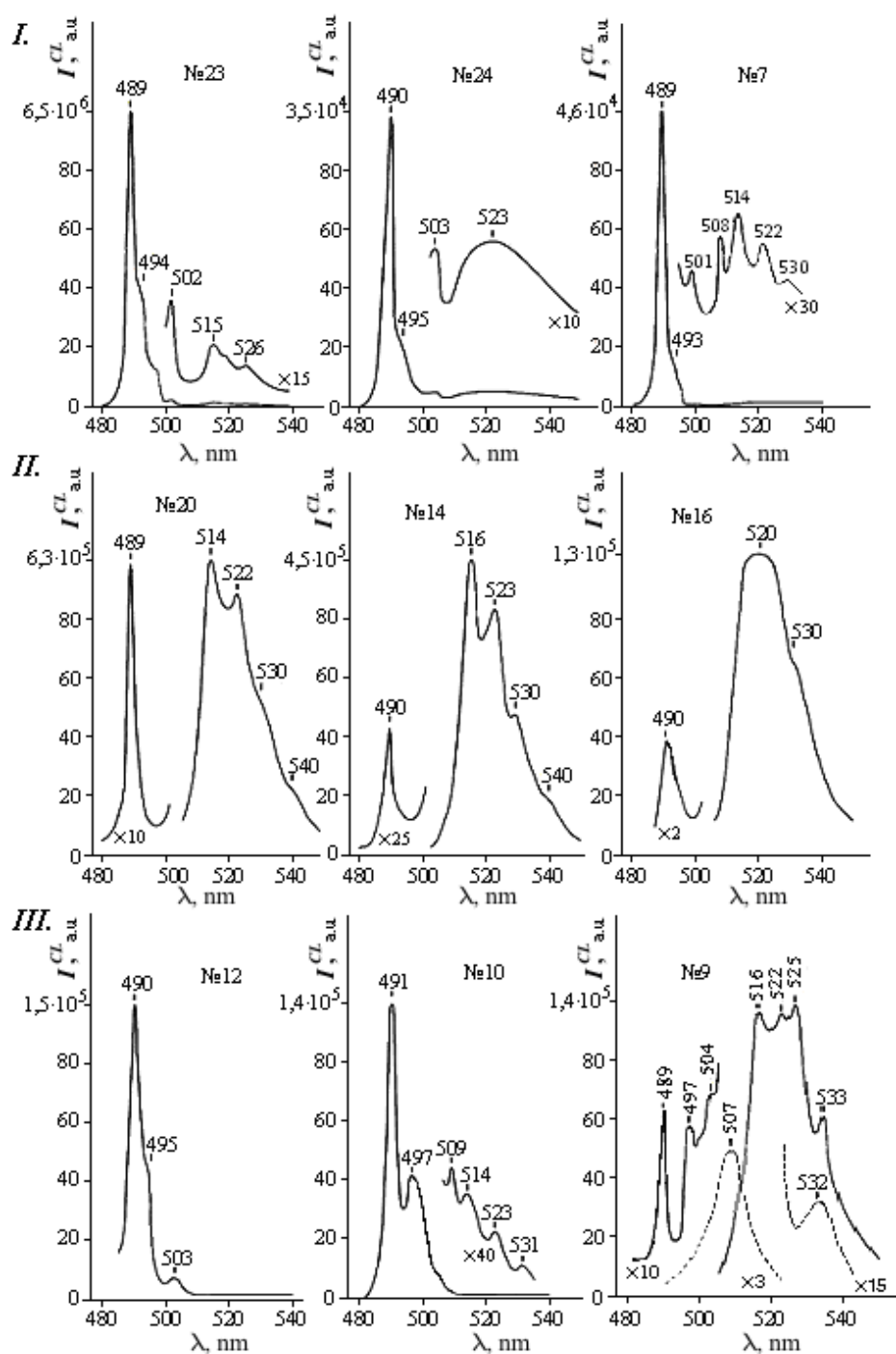
Оценим растворимость кислорода в CdS вблизи температуры плавления 1410<sup>0</sup>С, полагая, что температурные зависимости [O<sub>s</sub>] в гексагональном CdS и вюрците ZnS подобны. По этим данным максимальная концентрация кислорода [O<sub>s</sub>] в решетке сульфида кадмия составит ~1,6 мол%.

### **3.3. Особенности экситонных спектров катодолуминесценции и отражения монокристаллов CdS(O), измеренных при малой глубине информационного слоя**

Для CdS оказалось, что спектры катодолуминесценции существенно зависят от методики измерения [16,92,204].

*Методика КЛ-М1*[84] позволяла измерять спектры катодолуминесценции при 80К “вшироком пучке” при среднем размере пятна пучка ~3-5 мм и малой глубине информационного слоя ~0,3 мкм. Плотность возбуждения 10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. Пересчет спектров КЛ к постоянным условиям съемки позволяет сопоставить их между собой для различных образцов.

На рис. 3.3.1 представлены измеренные по этой методике спектры КЛ описанных выше (рис. 3.1.1,б) кристаллов с разным отклонением от стехиометрии, набором СТД и [O]. Исследовалась поверхность (0001) травленных шайб. Приведены спектры катодолуминесценции (КЛ) кристаллов, структурные особенности которых описаны в разделе 3.1.



**Рис. 3.3.1.** Примеры спектров КЛ при 80К (пунктир – 300 К) для кристаллов трех групп: CdS·S (I), "области стехиометрии"(II) и CdS·Cd(III).  $G=10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Группа I – это образцы CdS·Sc содержанием кислорода  $\leq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Образцы группы II из "области стехиометрии", концентрация кислорода в которых по данным анализа меняется от  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (№20) до максимальной  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (№16). Группа

III – соответствует кристаллам CdS·Cdc содержанием кислорода  $(2-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Присутствие кислорода в количествах  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  предполагает изменение ширины запрещенной зоны и смещение полос экситонного спектра в соответствии с теорией ВАС.

Однако, как видно из рисунка 3.3.1, различие в КЛ кристаллов всех групп наблюдается только в прикраевой области, т.е. для краевого свечения (ЕЕ или SAL), но не экситонных полос. Так, можно отметить для кристаллов CdS·S с избытком серы, что краевое свечение их почти отсутствует. В КЛ кристаллов “области стехиометрии” краевое свечение усиливается, но с ростом давления паров кадмия оно вновь ослабевает. В образцах с повышенной концентрацией кислорода наблюдается смещение краевого свечения в длинноволновую сторону.

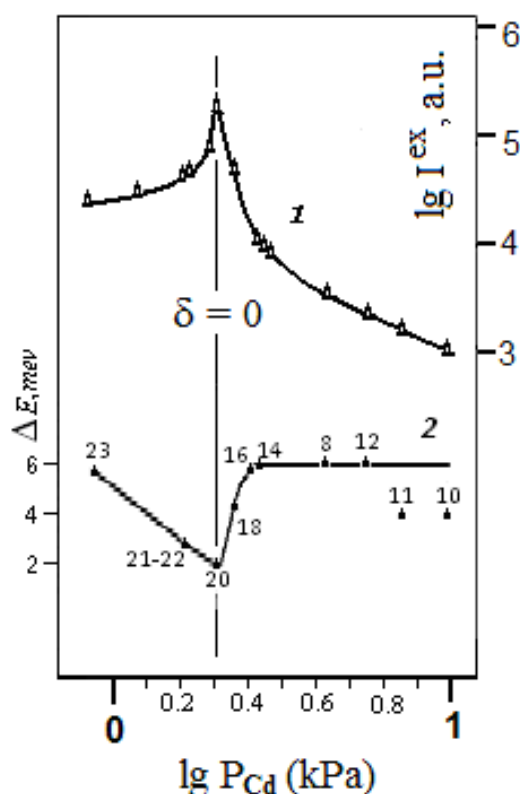
Экситонная полоса почти не смещается для всей группы кристаллов и не обнаруживает зависимости от [O]. Так, для кристаллов CdS·S она соответствует 489-490 нм (№24, № 7)<sup>8</sup>.

Наиболее интенсивная экситонная полоса наблюдается в спектрах КЛ кристаллов стехиометрического состава  $\sim 10^6$  отн. ед. (рис. 3.1.1, №20). Однако и для этой группы образцов положение экситонной полосы соответствует 489-490 нм. При переходе к избытку кадмия экситонная полоса КЛ уменьшается по интенсивности и может незначительно смещаться в длинноволновую сторону до 491 нм.

---

<sup>8</sup>Положение экситонной А-полосы бескислородного CdS– 487нм (80К).

На рис. 3.3.2 показано изменение интенсивности экситонных полос КЛ всей группы кристаллов. Видно, что экситонное излучение, проходит через максимум интенсивности в точке, соответствующей стехиометрии  $\delta=0$ . Это, как и минимальная полуширина полосы при  $\delta=0$ , подтверждает правильность определения точки стехиометрии.



**Рис. 3.3.2.** Зависимость от условий выращивания: интенсивности экситонной полосы люминесценции КЛ-М1 при 80 К (1) и ее полуширины в отражении при 77 К (2).

Характерен ход зависимости интенсивности экситонной КЛ при избытке серы и кадмия. При избытке серы спад небольшой, что связано с накоплением  $V_{Cd}$ , при избытке кадмия – более резкий, что может определяться не только СТД, но и увеличением концентрации кислорода.

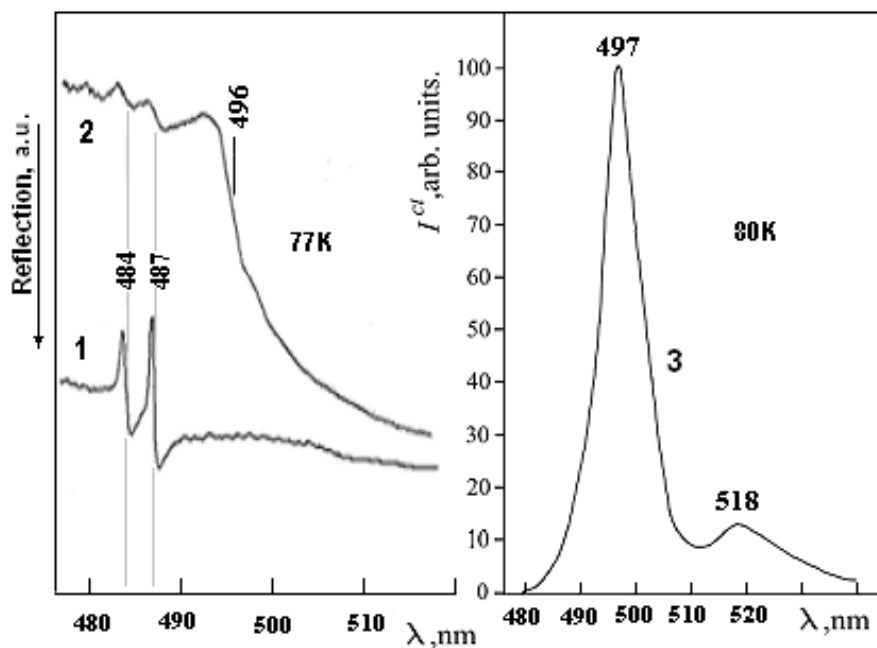
Спектральное положение всех “основных” экситонных полос, снятых по методике М1, не соответствует содержанию в них кислорода по данным анализа, т.е. спектры, снятые по методике КЛ-М1 не отражают изменения концентрации кислорода в кристаллах. При этом природа экситонных полос, представленных на рис. 3.3, при отсутствии разрешения не ясна: они могут быть отнесены как к А экситону, так и к неразрешающимся полосам связанных экситонов.

Следует отметить, что кроме “основных” экситонных полос КЛ на рис. 3.3.1 наблюдаются с низкоэнергетической стороны “дополнительные” полосы: 493, 497, 501 - 503 нм и др. Особенно наглядно они проявляются при избытке кадмия в спектрах неоднородных кристаллов, например №9 (рис. 3.3.1). При 80 К наиболее длинноволновая из них в КЛ исследованной нами группы кристаллов соответствует ~497 нм, а ее 1LO фононный повтор 503-504 нм.

При вскрытии объема кристаллов травлением или на свежих сколах эту полосу можно наблюдать как самостоятельную (рис. 3.3.3, кривая 3) преимущественно для образцов с избытком кадмия и повышенным содержанием кислорода. Полоса КЛ ~497 нм при отсутствии каких-либо других КВ полос, очевидно, является А экситоном CdS(O). При этом ее спектральное положение соответствует максимальной концентрации кислорода  $\sim 1,12 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  в образцах исследуемой группы газофазных кристаллов [84,162].

Подтверждением вывода относительно экситонной природы ДВ полосы 497 нм являются спектры отражения тех же кристаллов, снятые фотографической методикой при 77К [11,83]. Как оказалось, в спектрах отражения, наблюдается увеличение

поглощения в ДВ области и резко выраженный “край дополнительного поглощения”, который ограничен селективной полосой 495-497 нм (рис. 3.3.1, кривая 2). Эта полоса полушириной 9-20 мэВ имеет такую же форму, как и обычные экситонные полосы отражения CdS.



**Рис. 3.3.3.** Микрофотограммы спектров отражения кристаллов CdS(O) с содержанием кислорода  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  (1и2) и спектр КЛ одного из сколов кристалла №18 (3).

При увеличении содержания кислорода в кристаллах экситонные А,В,С полосы отражения чистого CdS 484, 487 нм (рис. 3.3.3, кривая 1) ослабевают, уширяются до ~20 мэВ и перекрываются усиливающимся “дополнительным поглощением” (см. также разд. 3.6). В кристаллах с малым количеством кислорода ( $\leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) “край дополнительного поглощения” отсутствует.

Зависимость спектрального положения КДП от концентрации кислорода в CdS(O) подобна результатам работ, выполненных на ZnS-ZnSe(O). Это позволяет заключить, что “дополнительное

поглощение” связано с уменьшением ширины запрещенной зоны ( $E_-$ ) в объеме кристалла CdS(O) [83].

*Методика КЛ-М2*[84] позволила получить разрешение при температурах ниже азотных “основных” экситонных полос катодolumинесценции 489-490 нм спектров CdSKЛ-М1. Возбуждение люминесценции осуществлялось электронами с энергией 10 кэВ, при токе пучка  $\sim 1$  мкА и уровне возбуждения  $10^{22}$  см $^{-3}$ с $^{-1}$ . Диаметр пятна 4 мм. Глубина информационного слоя  $\sim 0,2$  мкм. Дифракционная решетка обеспечивала дисперсию 7,4 Å/мм. Компьютер позволял при изменении ширины щелей получать усиление отдельных полос по амплитуде в пределах выбранного спектрального диапазона съемки и размера стандартной диаграммы.

Типичные спектры КЛ-М2 исследуемой группы монокристаллов CdS, выращенных при различных давлениях паров компонентов приведены на рис. 3.3.4. Как мы и ожидали, выявилась тонкая структура основной экситонной полосы, которая помимо свободного экситона включала типичные для CdS полосы связанных экситонов  $J_2$ ,  $J_1$ ,  $J_3$ .

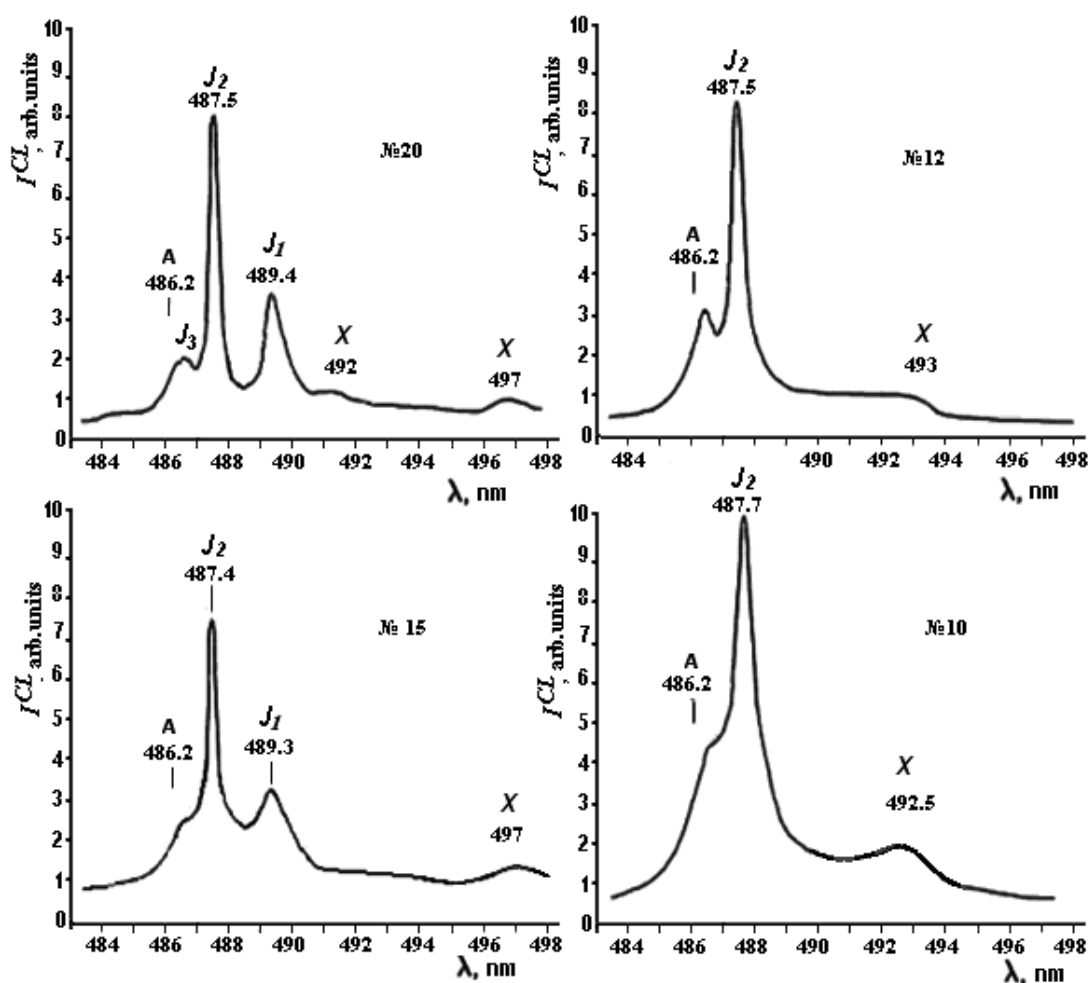
Рассмотрим поведение отдельных полос.

Свободный А-экситон, в большинстве случаев не промеряется в КЛ М2, так как попадает в область сильного фундаментального поглощения CdS. Спектральное положение А-экситона бескислородного CdS обозначено на рис. 3.3.4 черточкой<sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup> Спектральное положение экситонных полос для бескислородного CdS при 47 К соответствует:  $A_{ex}$  - 486,2 нм (2,5502 эВ),  $J_2$  - 487,4 нм (2,5438 эВ),  $J_1$  - 489,5 нм (2,5327 эВ) [22,84,160,164,165].





**Рис. 3.3.4.** Спектры КЛ, снятые по методике М2 при 47 К и плотности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . В качестве репера дано положение  $A_{\text{ex}}$  чистого CdS 486,2 нм при температуре съемки.

**Полоса  $J_2$**  известна в чистом CdS [1,84,164] как связанный экситон на собственном нейтральном доноре  $\text{Cd}_i^x$ . Полуширина полосы при температуре измерения 47 К  $\sim 2$  мэВ, а энергия связи порядка 8 мэВ. Последнее соответствует энергии ионизации донора 0,04 эВ, что согласуется с глубиной уровня нейтрального межузельного кадмия [84,165]. Изменение интенсивности полосы  $J_2$  в пределах группы исследуемых кристаллов CdS аналогично изменению расчетной концентрации  $\text{Cd}_i$  и проводимости CdS [84]. В связи с этим можно утверждать, что дефектом,

определяющим полосу связанного экситона  $J_2$ , является собственный дефект сульфида кадмия – донор  $Cd_i^{x(*)}$ .

**Полоса  $J_1$**  связанного экситона 489,4 нм в литературе приписывается нейтральным мелким собственным акцепторам, при температуре измерения 47 К имеет полуширину  $\sim 3$  мэВ.

В отличие от полосы  $J_2$ , которая наблюдалась в большей части области гомогенности CdS: от  $\delta=0$  до максимального давления паров  $P_{Cd}$ [84], полоса  $J_1$  возникала только для кристаллов, состав которых близок к стехиометрии. Ниже мы покажем, что в тех же условиях роста кристаллов интенсивность краевого свечения CdS максимальна.

**Полосы  $J_3$**  – группа полос связанных экситонов, которая усиливается в спектрах кристаллов с большим избытком серы. В литературе набор линий  $J_3$  в CdS·S связывают с примесным фоном.

**Полосы X.** Кроме этих экситонных полос в спектрах КЛ (М2), обращает на себя внимание наличие мало примечательных широких полос X в размытой низкоэнергетической области спектра (рис. 3.3.4). Явление оказывается подобным описанному выше “дополнительному поглощению”, которое наблюдалось в спектрах отражения при 77 К. Полосы X не совпадают с какими бы то ни было ЛО фононными повторами коротковолновых узких экситонных линий. Спектральное положение полос не постоянно. Сопоставление спектрального положения полос X с присутствующим в кристаллах кислородом показало, что для однородных образцов X-полоса, завершающая край сплошного участка КЛ, в большинстве случаев соответствуют концентрации  $[O_s]$ , определенной анализом. В спектрах неоднородных образцов эта часть спектра сложная. С увеличением концен-

трации растворенного кислорода полосы X смещаются в длинноволновую сторону.

Вернемся к присутствующим в КЛ-М2 узким экситонным полосам связанных экситонов CdS. Их спектральное положение с достаточной степенью точности может определять концентрацию растворенного кислорода в образцах<sup>10</sup>. Проведенный анализ для всей группы исследованных кристаллов показал, что концентрация кислорода по спектральному положению экситонных полос КЛ-М2 – порядка  $10^{17}$ -  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Это оказалось на 1-3 порядка меньше данных ХГХ анализов на кислород. Более того, спектральное положение узких полос связанного экситона в спектрах КЛ-М2 указывает, что кристалл чище по кислороду, чем это возможно при выращивании их газофазным методом [84,153,163]. Аналогичные результаты были получены ранее для ZnS-ZnSe(O) [83]. Согласно им, экситонные полосы в спектрах КЛ, снятых по методике М1 и М2, отражают состояние при поверхностного слоя кристалла [204].

### **3.4. Изменение ширины запрещенной зоны CdS с концентрацией растворенного кислорода**

Полученные в разд. 3.3 результаты противоречивы и не получили объяснения в предшествующих работах [11,16,21,22, 83,87,92,116,160,164,165 и др.]. Действительно, с одной стороны, в спектрах КЛ (М1, М2) CdS(O) превалируют экситонные полосы чистого бескислородного CdS, спектральное положение которых не зависит от присутствия кислорода в измеряемых кристаллах.

---

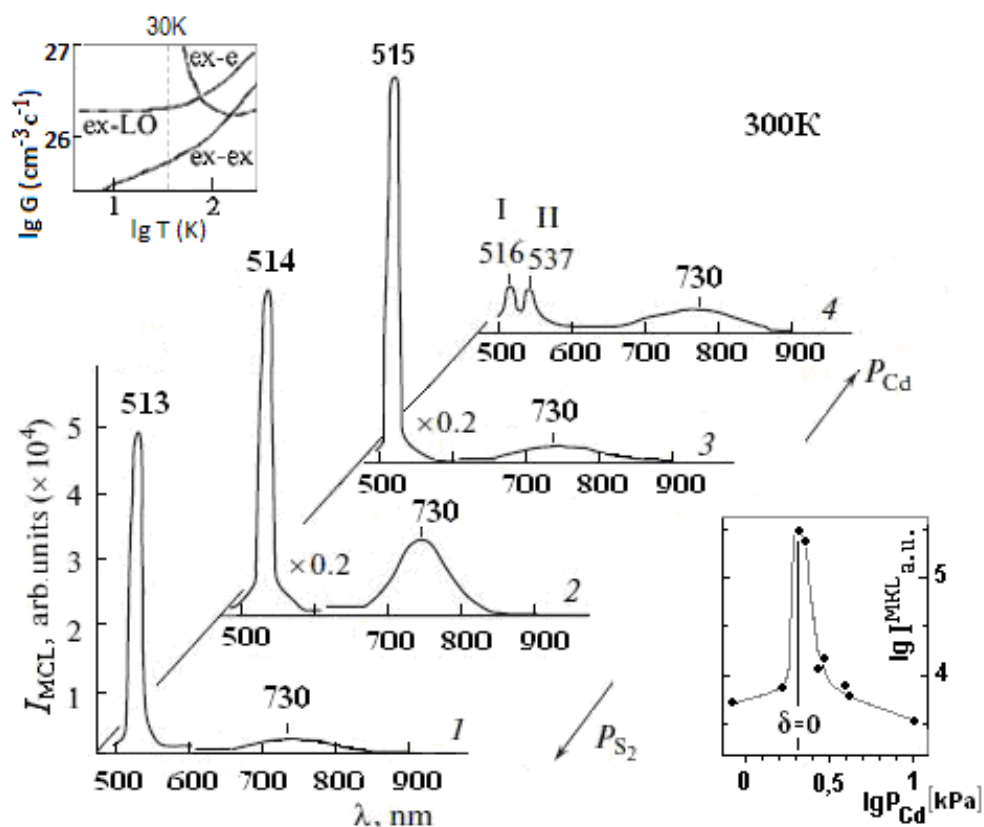
<sup>10</sup> Согласно [162] для CdS  $E_g \sim [O_S] = 90$  мэВ/1мол%.

С другой стороны, наблюдаются особенности спектров, которые связаны с присутствием кислорода, причем эти эффекты соответствуют концентрации кислорода в кристаллах по данным ХГХ анализа. Это длинноволновый “край дополнительного поглощения” в спектрах отражения, возникновение длинноволновых Х-полос в КЛ-М2 и поглощении.

Поскольку такие же особенности спектров иногда проявлялись на свежих сколах или после травления образцов, а также в спектрах МКЛ из глубины в РЭМ [164-166], то были предприняты исследования люминесценции из объема кристаллов. Для этого на тех же образцах CdS исследованы спектры микрокатодолюминесценции (МКЛ) в РЭМ и спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) по методике [138,161,167].

Спектры в растровом электронном микроскопе сняты от отдельных монокристаллов, чтобы исключить влияние неоднородностей структуры кристаллов CdS(O) [84,166]. При съемке в РЭМ мы получаем информацию из объема кристалла ~1 мкм. На рис. 3.4.1 приведены спектры МКЛ для разных образцов CdS(O) из “области стехиометрии” (2,3), с избытком S(1) и Cd(4).

Полученные спектры МКЛ показали, что вместо полосы А - экситона CdS 504,7 нм при 300 К (см. табл. 3.4.1) вблизи края фундаментального поглощения всех образцов CdS(O) наблюдаются более длинноволновые полосы. Изменение интенсивности полосы / 513-516 нм с отклонением от стехиометрии (нижняя вставка на рис. 3.4.1) аналогично зависимости интенсивности КЛ (М1) свободного экситона CdS (см. рис. 3.3.2).



**Рис. 3.4.1.** Спектры МКЛ сняты в РЭМ при 300 К, энергии пучка 25 кэВ и плотности возбуждения  $10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . На нижней вставке – изменение интенсивности полосы МКЛ 516-513 нм (*I*) для группы исследуемых кристаллов; на верхней вставке – компоненты экситонного излучения CdS при изменении интенсивности возбуждения  $G$  и температуры [172].

Расчет смещения с температурой<sup>11</sup> полосы *I* в сравнении с А экситоном CdS дан в табл. 3.4.1. Сравним спектры МКЛ (рис.3.4.1) с приведенными выше спектрами КЛ (М1,2). Учитывая температурное смещение (см. таблицу), можно заключить, что полоса *I*, напр. 515 нм, присутствующая в спектрах МКЛ при 300 К, в условиях съемки при 77-80 К соответствует полосе ~497 нм (рис.3.3.1), которая наблюдалась также после травле-

<sup>11</sup> Температурный сдвиг полос CdS рассчитывался по данным [169]:  
 $E(T) = E(0) - \gamma T^2 / (T + \delta)$ , где:  $E(0) = 2,5535 \text{ эВ}$ ,  $\gamma = 9,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $\delta = 600$ ,  $T, \text{ К}$ .

ния кристалла (рис.3.3.3) или присутствовала в спектрах КЛ-М2 на фоне “дополнительного” поглощения.

**Таблица 3.4.1**

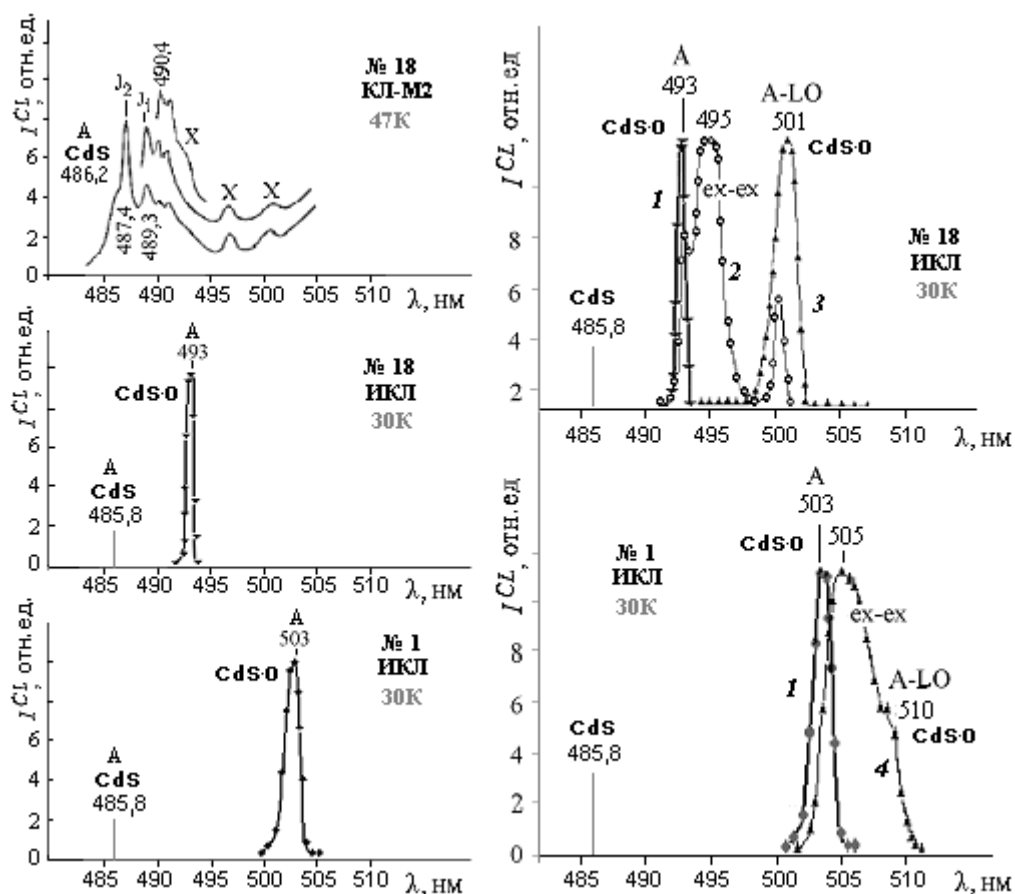
Температурная зависимость полосы *I*

	$\lambda$ , нм ( $E$ , эВ)		
$T$ , К	$A_{\text{exCdS}}$ , нм (эВ) [O <sub>s</sub> ]=0	$I$ , нм (эВ) [O <sub>s</sub> ]max	$I-1LO$ , нм (эВ)
30	485,85 (2,5519)	496 ИКЛ (2,5016)	504 (2,4602)
77	487,17 (2,5450)	497 М1 (2,4947)	505,4 (2,4533)
300	504,7 (2,4565)	515 РЭМ (2,4062)	524,3 (2,3648)

Для ZnSe(O) и ZnS(O) в разд. 2.3 - 2.6, рис. 2.3.3 и 2.5.3 нами наблюдались полосы типа *I* в спектрах ИКЛ из глубины кристалла сдвинутые в длинноволновую область от “основных” экситонных полос. В работах [21,83] для них была подтверждена экситонная природа, непредсказуемость появления в КЛ при малой глубине информационного слоя ~0,3 мкм, обнаружена связь полос типа *I* с объемом образца и присутствием кислорода [139,21,141]. В работе [9,22] отмечалось усиление по интенсивности и ДВ сдвиг по отношению к  $A_{\text{ex CdS}}$  полосы КЛ типа *I* при увеличении содержания кислорода. Образование этой аномальной –экситонной полосы, зависящей от присутствия кислорода, можно встретить и в литературе [83,168].

Первоначально предполагали [21,83,139,141,168], что полоса *I* обязана “связанному” экситону на центрах обычно сопутствующего им SA свечения. Однако на основании всех имеющихся в

настоящее время фактов, очевидно, что смещенный в ДВ область экситонный спектр (полосы типа *l*) соответствует А экситону твердого раствора CdS(O) с повышенным содержанием кислорода в объеме кристаллов.



**Рис. 3.4.2.** Спектры люминесценции CdS(O) образцов №18 и № 1. Указано положение А-экситона бескислородного CdS при температуре съемки (30 или 47 К). Плотность возбуждения составляла: КЛ~  $10^{22}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>; ИКЛ –  $1,56 \cdot 10^{26}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>

**Рис. 3.4.3.** Спектры ИКЛ люминесценции CdS(O) при 30 К образцов № 18 и № 1. Положение А-экситона бескислородного CdS при температуре съемки указано на рисунке.

Плотность возбуждения:  $1,56 \cdot 10^{26}$  (1);  $3,9 \cdot 10^{26}$  (2);  $6,52 \cdot 10^{26}$  (3) и  $7 \cdot 10^{26}$  (4) см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

Для проверки были исследованы спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) из объема тех же образцов – рис. 3.4.2. На рис. 3.4.2 сопоставлены спектры ИКЛ и КЛ-M2 одного и того же кристалла (№ 18 при  $T = 30$  K). Спектры ИКЛ сняты при глубинеинформационного слоя примерно 125 мкм в отличие от КЛ-M2, представляющей данные с глубины 0,2 мкм.

Измерения КЛ по методике M2 при малой глубине информационного слоя обнаруживают экситонный спектр, характерный для чистого бескислородного CdSc узкими полосами связанных экситонов  $J_1$ ,  $J_2$ . Спектральное положение этих полос свидетельствует об отсутствии кислорода в кристалле № 18 –его поверхностном слое.

При съемке спектра ИКЛ из объема того же кристалла № 18 наблюдается резко смещенная в ДВ-сторону(при этом единственная и очень интенсивная) полоса катодолюминесценции 493 нм. Полосы экситонного спектра чистого CdS отсутствуют.

Спектральное положение полосы 493 нм соответствует содержанию кислорода в кристалле № 18 по данным ХГХ анализа, так что есть основания считать, что полоса 493 нм является А-экситоном твердого раствора CdS(O) в объеме образца. Поскольку в данном случае концентрация кислорода  $[O] \sim (5-7)10^{19} \text{ см}^{-3}$ , полученная по положению экситонной полосы ИКЛ и данным ХГХ анализа, совпадают, очевидно, что  $[O_s]$  определяется не отдельными выделениями, а всем объемом кристалла.

Для подтверждения связи длинноволнового смещения А-экситона с повышенной концентрацией кислорода  $[O_s]$  в объеме на рис. 3.4.2 дополнительно приведен спектр ИКЛ кристалла №1, который выращен из расплава с большей концентраци-

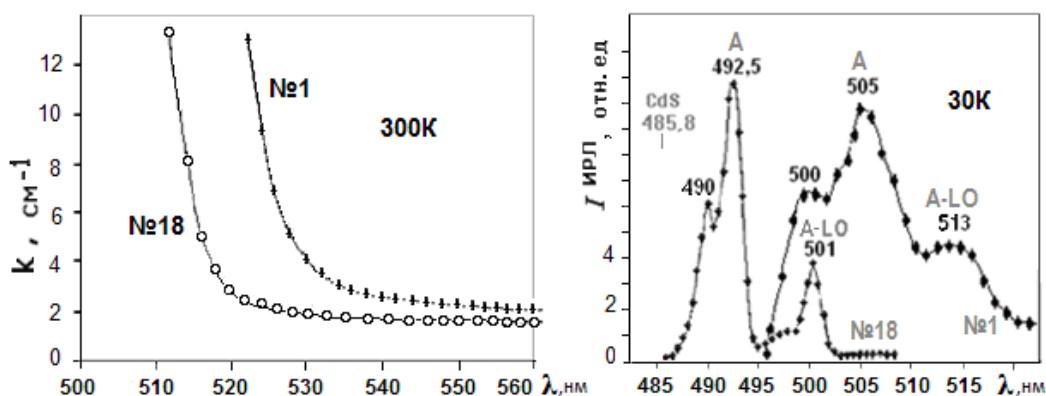


ей кислорода ( $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) по сравнению с исследуемым кристаллом № 18.

Как видно из рисунка 3.4.2, в ИКЛ кристалла № 1 полоса А-экситона  $\text{CdS}(\text{O})$  сдвинута в длинноволновую сторону уже до 503 нм (30 К). Ее спектральное положение соответствует результатам анализа на кислород и ДВ смещению края фундаментального поглощения кристалла № 1 (рис. 3.4.4).

Таким образом, более низкоэнергетическое положение полосы А-экситона кристалла № 1 по сравнению с кристаллом № 18 обусловлено именно увеличением концентрации растворенного кислорода  $[\text{O}_\text{S}]$ .

Исследование спектров импульсной рентгенолюминесценции (ИРЛ) дает дополнительную информацию о распределении кислорода в объеме образцов, поскольку ИРЛ определяется всем возбуждаемым объемом ( $\sim 0,2 \text{ см}^3$ ). Такие спектры представлены на рис. 3.4.5.



**Рис. 3.4.4.** Сдвиг края поглощения при 300 К образцов  $\text{CdS}(\text{O})$ : №1 –  $[\text{O}_\text{S}] \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и №18 –  $[\text{O}_\text{S}] \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

**Рис. 3.4.5.** Спектры ИРЛ при 30 К образцов  $\text{CdS}(\text{O})$  №18 и №1. Плотность возбуждения ИРЛ  $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Указано положение  $A_{\text{ex}}$  бескислородного  $\text{CdS}$ .

Структура основной экситонной полосы ИРЛ идентична спектрам ИКЛ. Сдвиг основного максимума ИРЛ до 492,5 - 492,7 нм соответствует уменьшению  $[O_s]$  менее, чем на  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  по сравнению с данными ХГХ анализа (если не учитывать воздействие пучков высоких энергий на ИКЛ и вклад излучения поверхностных слоев в спектр ИРЛ).

Таким образом, результаты сопоставления спектров люминесценции, измеренных при разной глубине информационного слоя на одном и том же кристалле, свидетельствуют, что растворенный кислород, присутствуя в объеме кристалла  $\text{CdS(O)}$ , в приповерхностном слое может отсутствовать. Неустойчивость твердого раствора  $\text{CdS(O)}$  вблизи поверхности объясняется резким несоответствием свойств компонентов  $\text{O-S}$ . Аналогичная нестабильность твердых растворов у поверхности кристаллов обнаружена на  $\text{ZnS(O)}$ ,  $\text{ZnSe(O)}$  [123,139]. Это объединяет такие твердые растворы, как НМAs (highly mismatched alloys). Стабильность их обеспечивается упругими взаимодействиями изоэлектронной примеси с кристаллической решеткой в объеме. Однако они становятся нестабильными на поверхности. Для  $\text{CdS(O)}$  выход кислорода из твердого раствора облегчается образованием на поверхности летучего оксида серы  $\text{SO}_2$ , который в отличие от других соединений  $A^2B^6$  прочнее оксида металла  $\text{CdO}$ .

В работе [171] ДВ полосы типа  $I$ , возникающие при больших интенсивностях возбуждения, связывали с кооперативными свойствами экситона, хотя они наблюдались и при сравнительно малых плотностях возбуждения (разд.3.3).

С целью уточнения вопроса о проявлении кооперативных свойств экситона  $\text{CdS(O)}$  спектры тех же кристаллов изучены при высоких плотностях возбуждения  $\sim 10^{26} - 10^{27} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

<sup>1</sup>(рис. 3.4.3). Для кристалла № 18 с увеличением плотности возбуждения от  $1,6 \cdot 10^{26}$  до  $3,9 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  (кривая 2) возникает как основная широкая полоса  $\sim 495 \text{ нм}$ . По отношению к А-экситону CdS(O) она смещена в ДВ-сторону примерно на 10 мэВ. Дальнейший рост плотности возбуждения до  $6,5 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  (кривая 3) приводит к исчезновению этой полосы, и появлению новой – 501 нм, единственной в спектре.

Для идентификации этих полос воспользуемся данными работы [172], представленными на вставке к рис. 3.4.1. По данным [172] полосы 501, 495, и 493 нм на рис. 3.4.3 в соответствии с их спектральным положением, интенсивностью возбуждения и температурой съемки (30 К) соответствуют компонентам экситонного спектра CdS(O): фононному повтору А-ЛО, биэкситону ех-ех и А-экситону. Аналогично для кристалла № 1 с увеличением плотности возбуждения возникает широкая полоса биэкситона ех-ех 505 нм, смещенная примерно на 10 мэВ от А-экситона 503 нм кристалла №1. Появление А-ЛО фононного повтора экситона кристалла № 1 наблюдается только при уровне возбуждения  $\sim 7 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Эти полосы ИКЛ и описаны в работе [171], но в ряде спектров без разрешения. При плотности возбуждения порядка  $1 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  спектры ИКЛ представлены единственной полосой А-экситона CdS(O), а полосы биэкситона ех-ех и фононного повтора А-ЛО не наблюдаются (рис. 3.4.2). Поэтому можно полагать, что и в МКЛ при еще меньшей плотности возбуждения  $10^{24-25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  измеряемая полоса / относится к А-экситону CdS(O).

В [167] проведено исследование спектрально-кинетических характеристик низкотемпературной люминесценции рассматриваемых в настоящей работе кристаллов при варьировании

уровня возбуждения в диапазоне от  $10^{20}$  до  $10^{27}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. Показано, что в кристалле CdS № 18 с ростом уровня возбуждения возникает стимулированное излучение на длине волны ~ 493 нм (30 K). Для равномерно легированного кислородом кристалла CdS(O) № 1 вынужденное излучение наблюдается в максимуме полосы спонтанной люминесценции ~505 нм (30 K).

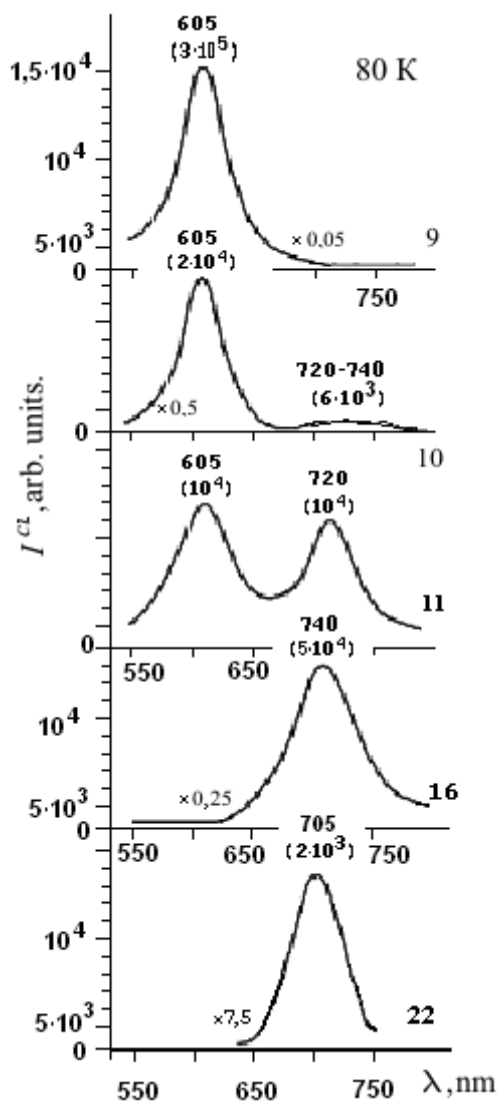
Несмотря на отсутствие единого мнения относительно природы полос люминесценции, возникающих в CdS в условиях высокой интенсивности возбуждения [167, 173, 144], полученные нами результаты дают достаточно определенную интерпретацию. Длина волны стимулированного излучения соответствует экситонным полосам твердого раствора CdS(O). Последнее представляет особый интерес, так как свидетельствует о том, что кристалл, содержащий кислород, может быть эффективным лазерным материалом [173], тем более, что свечение содержащих кислород участков реализуется в области прозрачности CdS матрицы.

### **3.5. Исследование самоактивированного SA свечения сульфида кадмия. Зонная модель CdS(O)**

Рассмотрим в соответствии с теорией антипересекающихся зон роль кислорода в самоактивированной SA люминесценции CdS(O). Исследования проведены на группе описанных выше кристаллов, выращенных при 1100°C и контролируемом в процессе роста давлении паров компонентов.

Первоначально были исследованы спектры КЛ по методике М1. На рис. 3.5.1 представлены типичные спектры катодолюми-

несценции<sup>12</sup> кристаллов CdS(O) в основном с избытком кадмия, поскольку при избытке кадмия в кристаллах растворимость кислорода выше, и в этом случае реализуется SA самоактивированное свечение [83,119], а в спектрах наблюдаются две полосы: оранжевая ~600 нм и красная ~ 730 нм.



**Рис. 3.5.1.** Спектры КЛ-М1 кристаллов CdS(O). Избыток кадмия увеличивается в ряду образцов №22 → 9.

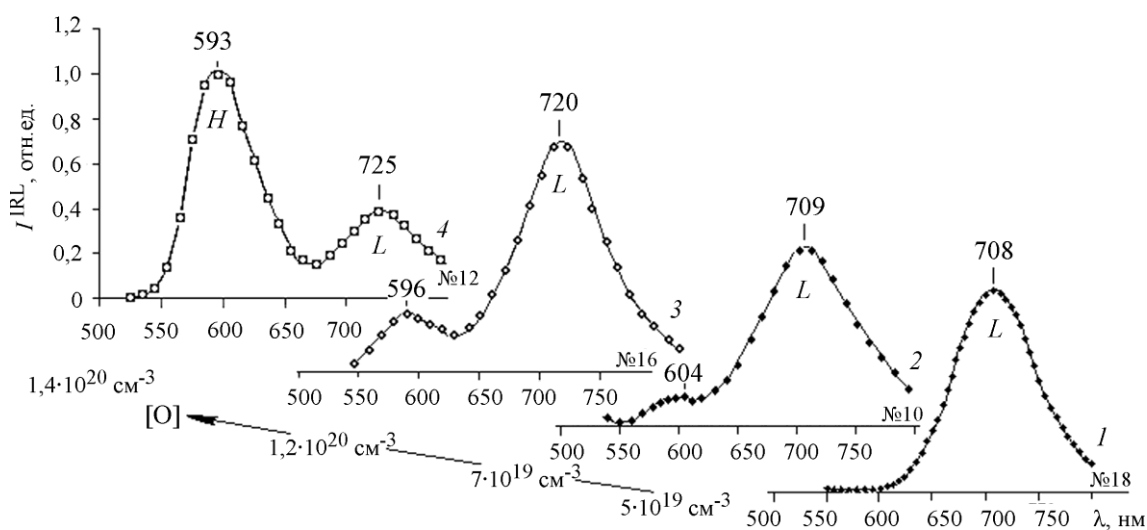
Как видно, красная полоса испытывает длинноволновое смещение в спектрах кристаллов с повышенной концентрацией кислорода. Однако высокоэнергетическая компонента в КЛ-

<sup>12</sup> Образцы травились перед съемкой в HCl.

M1 не смещается и спектрально близка к оранжевой полосе, которую можно наблюдать в CdS с малым содержанием кислорода.

В [165] при исследовании поляризационных характеристик оранжевой полосы  $\sim 600$  нм на тех же кристаллах CdS(O) было выяснено, что полоса сложная и разделяется на составляющие: 594 и 630 нм в отличие от красной. Однако эти результаты не получили должной интерпретации. Как будет показано ниже, оранжевая полоса в спектрах КЛ (M1), действительно, сложная, а ее спектральное положение обязано информации из приповерхностных слоев CdS.

В связи с этим приведем результаты измерения спектров импульсной рентгенолюминесценции (ИРЛ), которая несет информацию из объема кристаллов, поскольку оптическое излучение выходит из слоя  $\sim 1$ -5 мм.



**Рис. 3.5.2.** Зависимость спектров импульсной рентгенолюминесценции (ИРЛ) от  $[O_s]$ .  $G \approx 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $T=15 \text{ К}$ .

На рис. 3.5.2 представлены спектры для кристаллов: из области стехиометрии (№ 18), группы наиболее однородных в объеме кристаллов (№16), образцов с избытком Cd (№10) и обогащенного кислородом участка кристалла №12. Для иссле-

дуемой нами группы газофазных образцов положение SA полос в спектрах ИРЛ однородных кристаллов всегда достаточно точно соответствует содержанию в них кислорода по данным ХГХ анализов; для неоднородных можно обнаружить в объеме участков с повышенной [Os].

По аналогии с ZnS-ZnSe(O) две полосы самоактивированного SA свечения CdS(O) соответствуют двум переходам из зоны сильно локализованных состояний  $E_+$  и зоны протяженных состояний  $E_-$  модифицированной в присутствии кислорода зоны проводимости на один и тот же акцепторный уровень  $E_{SA}$ .

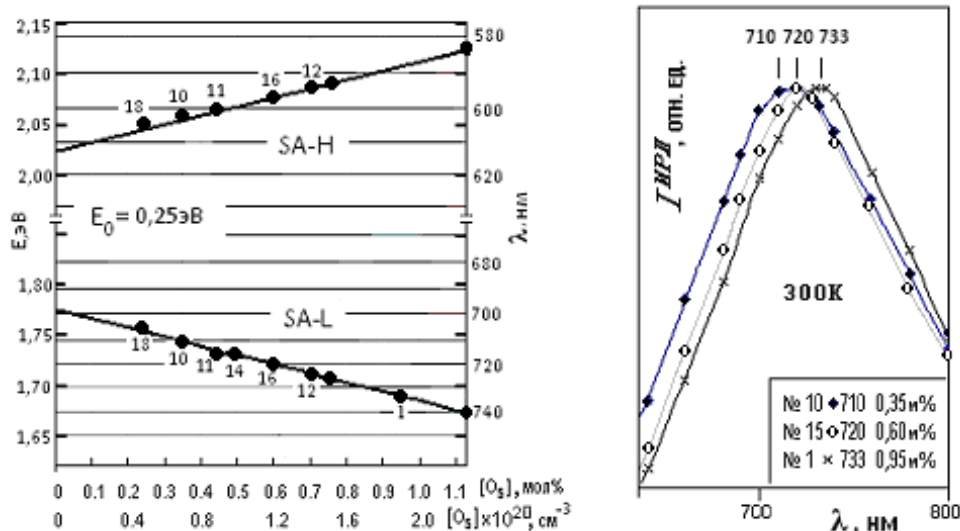
Как видно из рис. 3.5.2, с увеличением концентрации кислорода от  $7 \cdot 10^{19}$  (№10) до  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (№12) имеет место коротковолновый сдвиг H-полосы и длинноволновый сдвиг L-составляющей. Это соответствует увеличению зазора H-L от 300 до 380 мэВ. Спектральное положение полос H и L, как и зазор между ними, определяются величиной расщепления зоны проводимости  $\Delta = E_+ - E_-$  (рис. 3.5.3 а).

С приближением состава образцов к стехиометрии (№18) и изменением набора собственных точечных дефектов SA свечение претерпевает изменения: компонента – SA(H) в спектрах ИРЛ не наблюдается.

На рис. 3.5.4 показано также смещение максимумов L полосы по спектрам ИРЛ от [Os] при 300 К для трех кристаллов: близких к стехиометрии, с избытком Cd (разд. 3.1) и описанного в разд. 3.4 кристалла № 1 с повышенным содержанием кислорода. Определенная по положениям максимумов полос концентрация кислорода совпадает с данными ХГХ анализа.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для построения уточненной модели в дополнение к опубликованным результатам, в частности [162,170].

**Зонная модель** CdS(O) непосредственно связана со структурой спектра SA свечения. Спектральные положения максимумов полос H и L при известной концентрации кислорода в различных образцах CdS·O приведены на рис. 3.5.3 – зависимость, определяющая изменение зазора  $E_+ - E_-$  от  $[O_S]$  [174,162]<sup>13</sup>. Согласно [36,151] изменение  $\Delta = E_+ - E_-$  от  $[O_S]$  линейно при малых концентрациях кислорода.



**Рис. 3.5.3.** Зависимость спектрального положения H- и L-компонент SA свечения CdS(O) от концентрации растворенного кислорода  $[O_S]$ . Точки без номера соответствуют данным [175].

**Рис. 3.5.4.** Смещение максимума L-компоненты SA полосы при 300 К с  $[O_S]$  в мол%.

Нанесенные точки, соответствуют положению при 15 К максимумов H и L полос исследованных кристаллов по спектрам

<sup>13</sup> Построение схемы по максимумам H и L полос люминесценции, а не по бесфонной компоненте их, не совсем строго. Однако такую схему возможно использовать практически для идентификации полос спектров люминесценции.



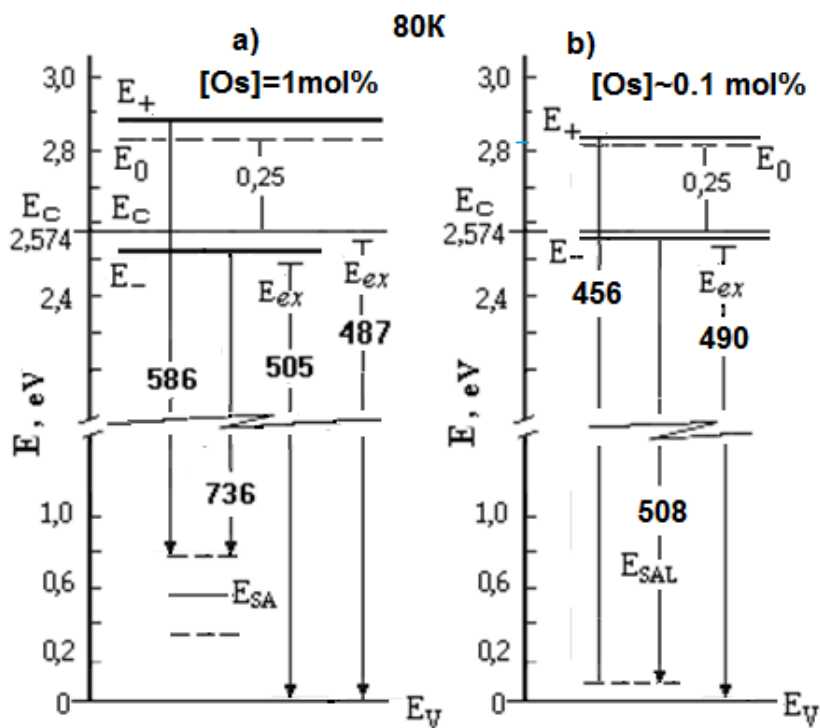
ИРЛ. Положения Н и L максимумов полос для  $[O_s] = 0$  на рис. 3.5.3 соответствуют 613 нм (Н) и 699 нм (L), а энергии максимумов полос 586 нм (Н) и 736 нм (L) приходятся на  $[O_s]=1$  мол% ( $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

Представлены также данные акустолюминесценции (АЛ), опубликованные в работе [175] (точки без номеров). Это дополняет картину и позволяет дать интерпретацию полосам АЛ. Как видно, экспериментальные данные, полученные разными методами, согласуются.

Экстраполяция положения Н и L компонент SA свечения к  $[O_s] \rightarrow 0$  (рис. 3.5.3) определяет положение локализованного уровня кислорода  $E_0$  как 0,25 эВ от  $E_c$ . Известно [83,84], что для всех халькогенидов кадмия локализованный уровень кислорода расположен выше дна зоны проводимости  $E_c$ . Так, для CdTe(O)  $E_0$  выше  $E_c$  на 0,21 эВ [71]. По теории ВАС зазор между  $E_0$  и  $E_c$  увеличивается в ряду CdTe–CdSe–CdS при ослаблении взаимодействия зоны локализованных состояний изоэлектронной примеси кислорода с протяженными состояниями зоны проводимости (см. главуI). Это согласуется с полученным нами значением  $E_0$  для CdS(O).

Схема зонной структуры CdS(O), построенная в соответствии с моделью ВАС, представлена на рис. 3.5.5 а для условий интенсивного SA свечения при количестве растворенного кислорода  $[O_s] = 1$  мол%. Положения полос люминесценции CdS(O) согласуются с результатами экспериментов. Ширина запрещенной зоны CdS и энергия связи FE экситона взяты по данным критического анализа литературных данных [84]. Положения  $E_+$  и  $E_-$  рассчитаны, полагая, что смещение подзон линейно и соответствует ~90 мэВ на 1 мол% растворенного кис-

лорода [162].  $E_{SA}$  – рекомбинационный уровень известного А центра, по литературным данным  $\sim 0,5$  эВ от  $E_V$  [1,165], как и акцепторный уровень центра краевого свечения [176], обозначенный  $E_{SAL}$ .



**Рис. 3.5.5.** Зонная модель при 80 К для кристаллов CdS(O) с концентрацией растворенного кислорода  $[O_S]$  соответственно 0.1 и 1 мол%. Длины волн, соответствующие переходам с излучением, указаны в нм,  $E_C$  – положение дна зоны проводимости бескислородного CdS при 80 К.  $E_{ex}$  на схеме определяет полосы свободных экситонов CdS или CdS(O).

В ряде работ [83,149] на однородных кристаллах ZnTe(O), ZnS(O) в ИК спектрах поглощения обнаружены селективные полосы, которые можно сопоставить переходам  $E_- \rightarrow E_+$ . Это подтверждается теорией ВАС (см. разд. 1.5). Однако при неоднородности образцов CdS(O) наблюдать полосу поглощения, соответствующую этим переходам в ИК спектрах, не удалось.

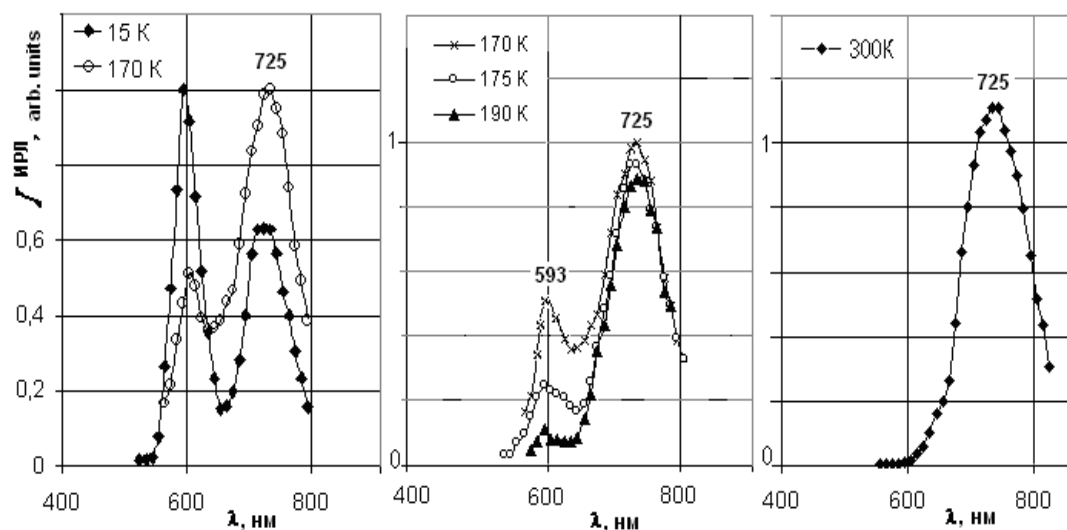
Зонная модель  $\text{CdS}(\text{O})$ , ориентированная на кристаллы с интенсивным краевым свечением, т.е. стехиометрического состава с уменьшенным содержанием кислорода, также приведена на рис. 3.5.5 б. Основные экспериментальные факты, определяющие эту модель, даны ниже в разд. 3.6.

Приведенная зонная модель  $\text{CdS}(\text{O})$  несколько отличается от описанной в [204].

**Сравнительные характеристики компонент SA свечения по времени загасания, интенсивности возбуждения и температурной зависимости.**

В литературе отмечается, что поведение полос самоактивированной люминесценции, связанных с присутствием ИЭП кислорода, отличается от активаторных полос. Это может проявляться при исследовании температурной зависимости, интенсивности возбуждения и некоторых других внешних воздействий. В связи с этим приведем некоторые характеристики полос SA свечения  $\text{CdS} \cdot \text{O}$ .

*Температурная зависимость SA полос.* В зависимости от стехиометрии в спектрах SA люминесценции проявляются одна или две полосы (см. разд. 3.6). Это L компонента при полном отсутствии Н составляющей в ИРЛ для стехиометрических кристаллов или обе полосы для кристаллов с избытком кадмия.



**Рис. 3.5.6.** Температурная зависимость спектров ИРЛ образца с избытком Cd №12 (все спектры сняты для через 500 нс после прекращения импульса возбуждения).

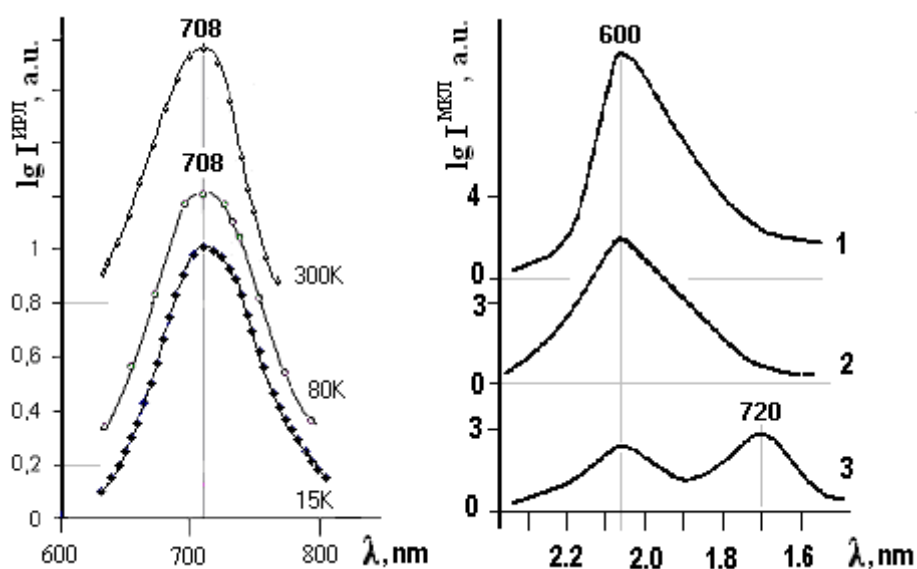
На рис. 3.5.6 представлены температурные зависимости спектров ИРЛ, в которых присутствуют обе Н и L компоненты SA свечения. Для обеих Н и L составляющих не наблюдается спектральный сдвиг с температурой.

Сравнение температурных зависимостей Н и L полос SA свечения (рис.3.5.6) показывает, что с повышением температуры наблюдается преимущественное усиление L полосы. Коротковолновая Н составляющая загасает быстрее. Она может вообще отсутствовать при 300 К, если интенсивности возбуждения мала - порядка  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При съемке КЛ по методике М1 при комнатной температуре, как правило, наблюдается только слабая L составляющая. Для поверхностных слоев это свечение может охватывать более широкий спектральный диапазон 700-800 нм. Усилению Н компоненты, когда она присутствует в спектрах CdS(O) с избытком Cd, всегда способствует травление, причем полоса более характерна для серной  $(000\bar{1})$  стороны. Заметного

увеличения интенсивности L полосы при травлении не наблюдалось.

На рис. 3.5.7 представлена температурная зависимость L компоненты образца CdS(O) стехиометрического состава (№20). Видно, что полоса наблюдается в широком диапазоне температур: от близких к гелиевым до комнатной. Надежно фиксируется отсутствие спектрального сдвига максимума при изменении температуры как характерная особенность SA свечения.



**Рис. 3.5.7.** Температурная зависимость ИРЛ стехиометрического образца № 20. Интенсивность возбуждения составляет  $10^{23} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Рис. 3.5.8.** Зависимость SA полос МКЛ образца с избытком Cd от темпа возбуждения в РЭМ при 100К:  $\sim 10^{24}$  (1),  $4 \cdot 10^{24}$  (2) и  $2 \cdot 10^{25}$  (3)  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При низкотемпературных съемках L полоса проявляется при разном времени после прекращения импульса, При 300 К она

стабильна<sup>14</sup>. Эти данные аналогичны приведенным ранее для ZnSe и ZnS в [83] и ряде других литературных источников.

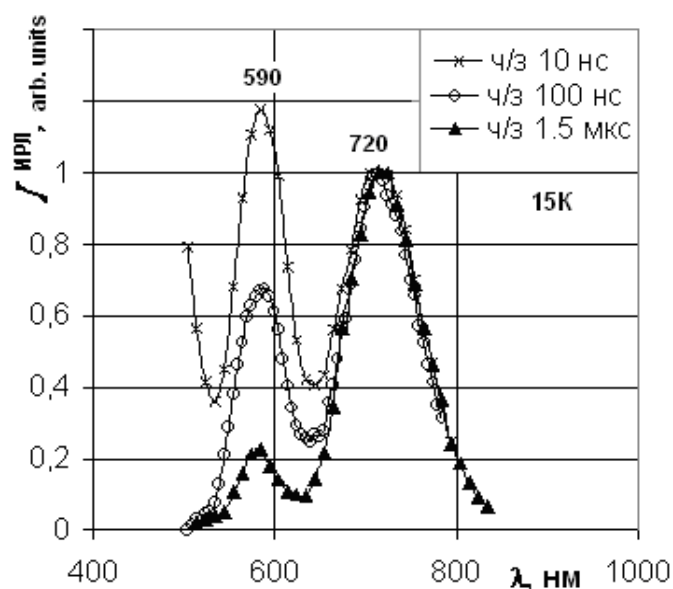
*Спектры SA свечения при изменении интенсивности возбуждения.* Изменение спектра микрокатодолюминесценции, снятого в РЭМ при 100 К, представлено на рис. 3.5.8. Как и для ZnS-ZnSe(O), с ростом интенсивности возбуждения увеличивается относительная интенсивность H компоненты, обязанная переходам  $E_+ \rightarrow E_{SA}$ . Это согласуется с моделью ВАС. Рост L компоненты SA свечения отстает от H, так что при высоких уровнях возбуждения  $\sim 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  коротковолновая составляющая остается единственной в спектре. Спектральное положение SA полос с увеличением плотности возбуждения не изменяется и в этом случае.

#### *Загасание.*

Данные приводятся в основном по ИРЛ и ИКЛ спектрам. Методика исследования описана в [83,84,138,161]. Дополнительно отметим, что временное разрешение регистрирующего тракта составляет  $\sim 13$  нс, спектральное  $\sim 1,5$  мэВ, длительность импульса  $\sim 10$  нс.

---

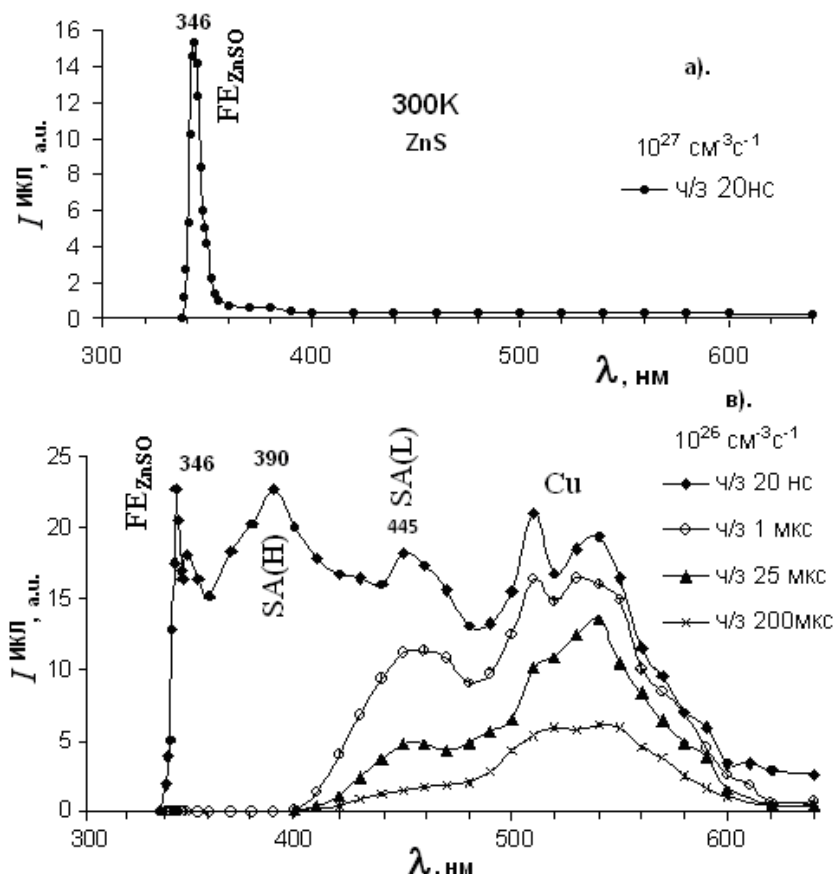
<sup>14</sup> При низкотемпературных съемках L полоса проявляется в разных спектрах при разном времени после прекращения импульса. Поэтому на рис. 3.5.6 импульсная рентгенолюминесценция (ИРЛ) кристалла №20 снята при 15 К—через 200нс, при 80К — через 1мкс и для 300К— через 500нс.



**Рис. 3.5.9.** Изменение интенсивности компонент SA свечения образца № 11 со временем после импульса возбуждения ИРЛ.

На рис. 3.5.9 представлено изменение интенсивности компонент SA свечения после импульса возбуждения для участка образца №11. Как видно из рисунка, H полоса самоактивированного SA свечения  $\sim 590$  нм загасает быстрее, чем L компонента 728 нм (рис. 3.5.9). Это согласуется с тем фактом, что H компонента обязана переходам с более высокого уровня  $E_+$ . Действительно, электроны, стремясь перейти на низкие энергетические состояния с минимальной энергией, быстрее опустошают этот уровень.

Для сравнения на рис. 3.5.10 приведено загасание SA полос ZnS(O). При плотности возбуждения ИКЛ  $10^{26} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  экситон ZnS(O) еще сохраняется через 20 нс, но превалирующей становится SA(H) полоса (наряду с возникающими полосами, связанными с активацией неконтролируемой примесью меди Cu). При прошествии 1 мкс SA свечение представлено уже только одной L полосой, которая затухает за время  $\tau$  порядка сотни нс.



**Рис. 3.5.10.** Последовательность загасания полос ИКЛ ZnS(O) после возбуждения.

Для CdS(O) при загасании в определенном интервале  $\tau$  проявляется краевое свечение. Этот центр самоактивированного свечения активен только при низких температурах, а выше 200 K превалирует SA свечение. При изучении процессов загасания обнаружено, что краевое свечение для образцов с большим избытком Cd (например №10) еще присутствует в спектрах при  $t \geq 200$  нс, тогда как для остальных кристаллов оно уже не наблюдается.

#### *Кинетика загасания некоторых полос ИРЛ<sup>15</sup>.*

<sup>15</sup>Измерение загасания проводилось по методике, описанной в [167]. Для регистрации излучения использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84 и запоминающий осциллограф Tektronix TDs 2022. Временное разрешение установки составляет  $\sim 13$  нс. Длительность импульса возбуждения  $\sim 10$  нс.



Исследование кинетических характеристик некоторых полос импульсной рентгенолюминесценции дополняют результаты изучения спектров люминесценции. Для большинства полос изменение интенсивности люминесценции  $I$  со временем  $t$  описывается уравнением:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3.5.1),$$

где:  $I_0$  и  $I$  – интенсивности свечения в начальный момент и в момент времени  $t$ ,  $\tau$  – характеристическое время загасания, которое можно определить.

Наиболее быстрозагающей полосой, выявляемой в ИРЛ, является А-экситон твердого раствора  $\text{CdS} \cdot \text{O}$  (493 нм, см. разд. 3.4). Характеристическое время загасания этой полосы для всей исследуемой группы образцов не превышает 20 нс.

Сопоставляя загасание различных полос самоактивированного SA свечения, можно сделать вывод, что Н компонента SA люминесценции загасает примерно в два раза быстрее L компоненты. Это факт отмечался выше [83]. Характеристическое время загасания для Н полосы в пределах  $\sim 0,3 - 0,75$  мкс (при 15 К).

Кривая загасания L-полосы имеет несколько более сложный характер. Она может быть аппроксимирована выражением:

$$I = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.5.2).$$

Максимальная продолжительность свечения наблюдается в кристалле №20. Для этого кристалла параметры выражения (3.5.2) составляют для основной L-компоненты: 70 % при 15 К, время затухания  $\tau_1 \sim 0,6$  мкс,  $\tau_2 = 2,7$  мкс;  $I_1 = 70\%$ ;  $I_2 = 30\%$  при 15 К. Продолжительность свечения L-полосы возрастает при комнатной температуре. Для наиболее совершенных кристаллов эта величина может достигать  $\sim 170$  мкс.

В итоге можно отметить, что возбуждение и опустошение  $E_+$  и  $E_-$  уровней происходит в соответствии с моделью антипересекающихся зон.

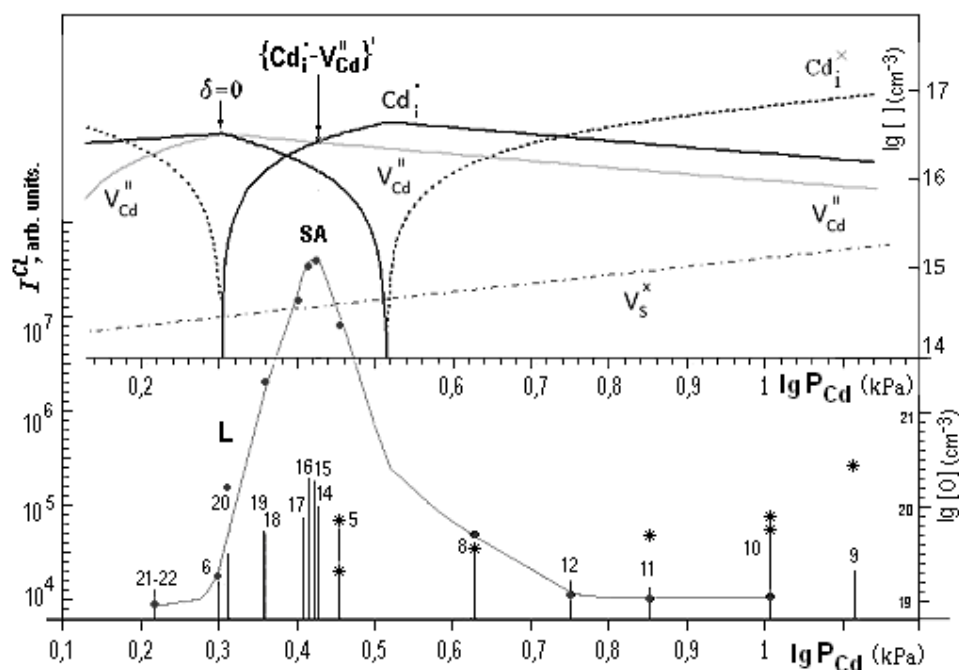
### 3.6. Три типа центров самоактивированного свечения $CdS(O)$ [180,181,198, 204]

Накопленный экспериментальный материал позволяет представить новые результаты по выяснению природы самоактивированного свечения при изменении собственных точечных дефектов (СТД), описать роль кислорода в формировании центров свечения или косвенного взаимодействия с ними.

**Самоактивированное SA свечение.** Для выяснения этого вопроса в [84] изучено изменение SA люминесценции кристаллов  $CdS(O)$ , выращенных с отклонением от стехиометрии, в зависимости от концентрации и типа собственных точечных дефектов (СТД). Для установления связи с собственными дефектами привлечен расчет равновесия СТД в условиях роста (см. разд. 3.1). На рис. 3.6.1 представлена диаграмма равновесия СТД при сопоставлении с изменением интенсивности КЛ группы исследуемых кристаллов<sup>16</sup>. Использована методика съемки КЛ (M1), т.к. SA свечение выходит в область прозрачности в отличие от экситонных полос  $CdS(O)$ .

---

<sup>16</sup> Изменение интенсивности свечения кристаллов, выращенных при максимальных давлениях паров серы, не рассматривается, так как увеличение количества вакансий кадмия в них приводит к вторичным превращениям – образованию множественных пор, что нарушает закономерность изменения оптических свойств от состава.



**Рис. 3.6.1.** Связь интенсивности самоактивированной красной (L) и оранжевой (звездочки) люминесценции с составом кристаллов CdS(O). Положение штриха с номером кристалла на шкале давления  $P_{Cd}$  определяет условия его роста при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , концентрация кислорода охарактеризована длиной штрихов. Спектры КЛ сняты на травленых образцах по методике М1 при  $T = 80\text{ K}$  и плотности возбуждения  $10^{22}\text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Видно, что зависимость интенсивности красной SA (L)- полосы CdS от  $P_{Cd}$  сложная. Свечение усиливается для кристаллов, в которых преобладают определенные дефекты: однократно положительно заряженный межузельный кадмий  $Cd_i^+$  и двукратно отрицательно заряженная вакансия кадмия  $V_{Cd}^{//}$ .

Согласно диаграмме равновесия собственных точечных дефектов максимум интенсивности красной SA полосы приходится на точку равенства концентраций этих дефектов, т.е. максимальной концентрации их комплексов  $\{Cd_i^+ - V_{Cd}^{//}\}$ . Это соответствует представлению, что SA свечение определяется переходом

дами на рекомбинационный уровень А-центра, который и является таким комплексом[1,11, 84, 201].

Кристаллы с максимальной интенсивностью красной SA полосы содержат и наибольшую концентрацию растворенного кислорода. Очевидно, преобладающие дефекты  $Cd_i^{\cdot}$  способствуют вхождению кислорода в CdS, что обеспечивает объемную и частично зарядовую компенсацию А-центров. Эти результаты подтверждают, что SA свечение обязано собственным точечным дефектам, а кислород способствует стабилизации центров, как предполагалось ранее [11,119,162,165,177]. Исследование кристаллической структуры образцов с интенсивным SA свечением показало, что они относятся к группе наиболее однородных кристаллов области стехиометрии с небольшим избытком Cd (см. разд. 3.1). Эти же составы CdS термодинамически наиболее устойчивы и обладают максимальной температурой плавления (рис.3.6.2) [198].

**Оранжевая полоса.** Коротковолновая оранжевая полоса 605 нм усиливается для образцов с избытком кадмия и кислорода(см. рис. 3.6.1). Для таких кристаллов характерен распад твердого раствора  $CdS(O)$ , как показано в разд. 3.1. При этом возможно образование вблизи поверхности  $V_S$ , в результате того, что кислород связывает серу в более прочный, чем CdO, газообразный оксид  $SO_2$ , который покидает кристалл.

Поскольку спектры КЛ на рис.3.6.1 получены при съемке по методике (M1) с малой глубиной информационного слоя, то можно предположить, что оранжевое свечение связано с поверхностью кристаллов. Эти данные уточнены [198,200] по сравнению с [204].

Из литературных данных следует, что полоса люминесценции 630 нм типична для CdS. Например, свечение 630 нм опи-

сано в работах по исследованию структур, содержащих *наночастицы CdS* [177-178]. В [177] показано, что в условиях возникновения у поверхности достаточно большой концентрации вакансий серы в наночастицах CdS наблюдается люминесценция 630 нм. Изменение размера наночастиц CdS (с изменением при этом ширины запрещенной зоны) не сопровождалось спектральным смещением полосы 630 нм.

Аналогичный процесс имел место при отжиге ионнолегированных кислородом слоев CdS(O). При этом неизбежен выход кислорода с поверхности пересыщенных кислородом слоев (в виде SO<sub>2</sub>) и образование множественных V<sub>S</sub>. Как будет показано в разд. 3.8, в результате отжига ионнолегированных кислородом слоев возникает интенсивное свечение 630 нм.

Поляризационные характеристики люминесценции оранжевой полосы 605 нм (рис. 3.5.1) показали, что наблюдаемая полоса сложная. Так, если вектор **E** перпендикулярен гексагональной оси **c** кристалла, то полоса разделяется на составляющие 594 и 630 нм, тогда как для красной SA компоненты подобных особенностей в поляризованном свете не наблюдается.

При исследовании кинетических характеристик этих двух оранжевых полос было выявлено, что характеристическое время затухания для них различно и отличается от времени затухания красной [84].

Съемка временных зависимостей оранжевого свечения исследуемых кристаллов позволила выделить полосу 630 нм как самостоятельную. На рис. 3.6.3 представлены спектры импульсной рентгенолюминесценции кристалла № 9, который имел в КЛ-М1 только свечение 605 нм (рис. 3.5.1). Спектр ИРЛ, снятый через 100 нс после отключения импульса возбуждения, обнаруживает полосу 630 нм. С изменением температуры от 80 до

300 К, как и интенсивности возбуждения, положение максимумов полос не изменяется [84,165].

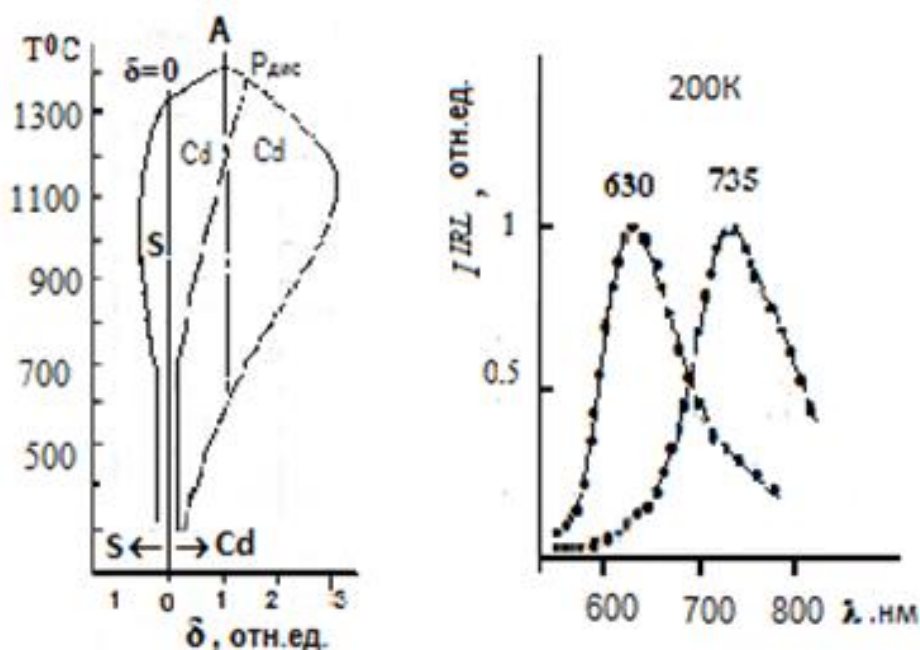


Рис. 3.6.2. Связь температуры плавления CdS с отклонением его состава от стехиометрии  $\delta$ .

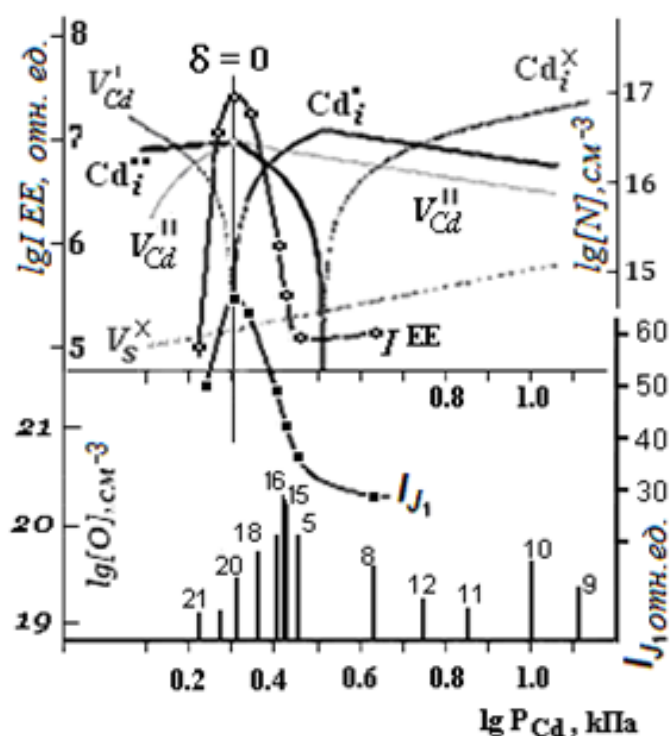
Рис. 3.6.3. Спектры ИРЛ кристалла № 9, измеренные через 100 нс (1) и 200 мкс (2) после отключения импульса возбуждения [180].

Первоначально оранжевое свечение 630 нм рассматривалось как SA [165,164]. Согласно полученной в настоящее время зонной модели кристаллов CdS(O) (рис. 3.5.5) при длине волны 630 нм полоса не может быть отнесена к  $H$ -компоненте SA-свечения CdS(O).

Учитывая все эти факты, можно заключить, что полоса 630 нм, действительно, самостоятельная и возникает в результате образования вакансий серы. Согласно работе [178] свечение 630 нм обязано поверхностному центру, не обнаруженному ранее в объемных кристаллах CdS, где концентрация вакансий

серы невелика. Обусловленная собственными точечными дефектами CdS люминесценция 630 нм может рассматриваться как третья полоса «самоактивированного» свечения CdS наряду с основными полосами – SA и краевого – SAL свечения.

**Краевое свечение (SAL).** Рассмотрим особенности краевого самоактивированного свечения CdS(O). Краевое свечение EE (или SAL [84,83,102,162]) связано с присутствием вблизи валентной зоны второго типичного для всех рассмотренных соединений  $A^2B^6$  мелкого уровня. Природа этого уровня, в отличие от А-центра, дискутируется. Исследование в данной работе кристаллов CdS(O) при изменении собственных точечных дефектов в пределах области гомогенности, а также кислорода, позволяет получить информацию о природе центра краевого свечения CdS В настоящее время уровень кислорода  $E_o$  по отношению к краям зон  $A^2B^6$  принципиально установлен. Согласно теории ВАС кислородный уровень  $E_o$  расположен в anticrossing-сгущениях уровней зоны проводимости, и эти представления несовместимы с уровнем рекомбинации  $E_o$  вблизи валентной зоны (см. рис. 3.5.5). При этом краевое свечение сульфида кадмия достаточно хорошо изучено. Так, согласно работе [176] краевое свечение CdS обусловлено рекомбинацией свободных электронов с дырками, захваченными акцепторными центрами, которые отстоят от потолка валентной зоны на  $0,12 \pm 0,02$  эВ. Краевое свечение возникает в кристаллах CdS определенного состава и может не иметь характерных особенностей донорно-акцепторных пар [176]. Это согласуется с полученными нами данными (рис. 3.6.4).



**Рис. 3.6.4.** Изменение интенсивностей краевого свечения  $I_{EE}$  (80 K) и сопутствующей ему полосы связанного экситона  $I_{J1}$  (47 K) в зависимости от условий роста кристаллов. Данные сопоставлены с содержанием кислорода в кристаллах [O] и расчетными концентрациями [N] собственных точечных дефектов в CdS [6].

Как видно из рисунка 3.6.4, краевое свечение резко зависит от состава кристаллов, имеет максимум интенсивности вблизи точки стехиометрии ( $\delta=0$ ) и уменьшается по интенсивности (или загасает) при отклонении от стехиометрии как в сторону избытка серы, так и кадмия.

Резкое усиление интенсивности краевого свечения ЕЕ связано со вполне определенными дефектами в кристалле, преобладающими в этих условиях, а именно  $V_{Cd}^{II}$  и  $Cd_i^{*}$ . Степень ассоциации таких заряженных дефектов близка к 100%, поэтому очевидно образование комплексов  $\{V_{Cd}^{II}-Cd_i^{*}\}^x$ . Максимальное количество образующихся комплексов возможно при равенстве



концентраций  $V_{Cd}^{//}$  и  $Cd_i^{''}$ , что совпадает с точкой стехиометрии  $\delta=0$ . Именно для кристаллов стехиометрического состава интенсивность краевого свечения максимальна. С уменьшением концентрации  $Cd_i^{''}$  или  $V_{Cd}^{//}$  вне этой области наблюдается затухание краевого свечения [84,160-163].

Таким образом, центр краевого свечения обязан комплексу собственных точечных дефектов  $\{V_{Cd}^{//}-Cd_i^{''}\}^x$ . Аналогичные результаты по структуре центра ЕЕ (или SAL) получены на  $ZnSe(O)$  [83,123, 202].

С увеличением концентрации кислорода в кристаллах усиление краевого свечения не коррелирует. Кислород может влиять лишь на спектральное положение серий ЕЕ, в частности головных линий серий, поскольку уменьшение ширины запрещенной зоны при растворении кислорода определяет ДВ сдвиг краевого свечения. Однако смещение этой полосы ограничено составом кристалла и концентрацией кислорода (рис. 3.6.4), при котором возможно образование комплексов  $\{V_{Cd}^{//}-Cd_i^{''}\}^x$ .

Модель  $CdS(O)$ , соответствующая условиям, благоприятствующим усилению полос ЕЕ свечения, приведена выше на рис 3.5.5 б. Согласно ей краевое свечение безактиваторного  $CdS$  с головной линией 508 (514) нм [84,163] является длинноволновой L полосой самоактивированного SAL свечения. Излучение из подзоны  $E_+$  приходится на область фундаментальной абсорбции  $CdS(O)$  и поглощается. Можно отметить соответствие спектров краевого свечения  $CdS(O)$  и SAL спектров  $ZnS(O)$ ,  $ZnSe(O)$ , описанных в главе II [см. также 202, 203].

Приведенные результаты несколько отличаются от особенностей краевого свечения по данным [204].

Отметим, что с изменением интенсивности краевого свечения связано изменение интенсивности полосы связанного экситона  $J1$  (рис. 3.6.4). Энергия связи этого хорошо известного для самоактивированного CdS связанного экситона соответствует положению акцепторного уровня центра краевого свечения. Неоднородность кристаллов по содержанию кислорода и локальное изменение ширины запрещенной зоны CdS(O) может дать различные серии краевого свечения, что определяет некоторый разброс данных, имеющих в литературе по положению уровня центра краевого свечения.

### **3.7. Экситонные полосы оксида кадмия в спектрах кристаллов CdS(O)[198, 181]**

Оксид кадмия это наименее прочное и малоизученное соединение класса  $A^2B^6$ . По данным [183] расчеты зонной структуры определяют ширину прямой запрещенной зоны CdO как 2,28 эВ при 100 К и две запрещенные зон для непрямых переходов 0,84 эВ и 1,09 эВ (100 К). Спектры термоотражения монокристаллов CdO[184] предполагают наличие экситонных переходов в области 2,2 - 2,4 эВ (100 К).

В [181] при изучении оптических свойств группы газофазных образцов CdS(O) выявлен монокристаллический CdO. Рассмотрим свойства этих кристаллов, возникающих в результате окисления поверхности после воздействия высокоэнергетических пучков ИКЛ, травления или совместной кристаллизации.

На рис. 3.7.1 представлены спектры ИКЛ различных кристаллов CdS(O) исследуемой группы при 300 К. Кривые (1) получены при регистрации пучка со стороны облучаемой поверхности после взаимодействия электронного пучка с кристаллом

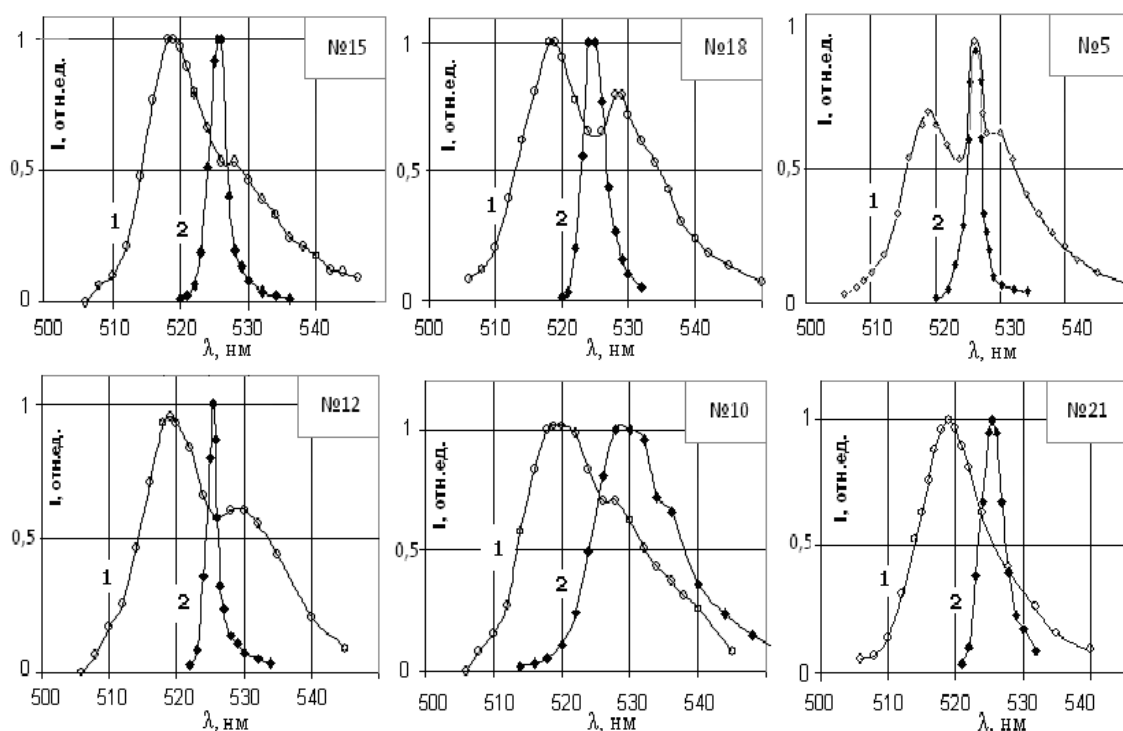
в пределах глубины  $\sim 125$  мкм (схема 1) [138], кривые 2 снимались при нормальном падении электронного пучка на образец и последующем прохождении его вдоль всей облучаемой поверхности кристалла (схема 2) [84,138]. Плотность энергии электронного пучка в импульсе  $0,2 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  ( $\sim 10^{27} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ ).

При используемой интенсивности возбуждения полосы, представленные на рис. 3.7.1, могут быть ассоциированы только с экситонным спектром. При этом в условиях съемки, согласно данным (разд. 3.4) и [84,172], может проявляться А-ЛО компонента экситонного спектра  $\text{CdS}(\text{O})$ . Это полосы  $\sim 519\text{-}520$  нм на рис. 3.7.1 (кривые 1).

Спектры ИКЛ, полученные после прохождения пучка вдоль поверхности кристалла, выявляют существенно иную более длинноволновую полосу. Почти для всех кристаллов спектр ИКЛ, измеренный после прохождения пучка вдоль поверхности кристалла (см. кривые 2 на рис. 3.7.1), состоит из одной узкой полосы  $525\text{-}530$  нм.

Для некоторых кристаллов (№5) эта полоса проявляется и в спектрах, снятых по схеме 1.

Формирование столь узкой полосы представляется затруднительным в неоднородном объеме исследуемых нами газофазных кристаллов. Если учесть, что при съемке по схеме 2 излучение ИКЛ регистрировалось после прохождения пучка вдоль поверхности кристалла, то можно предположить, что именно с поверхностью кристаллов связано возникновение полосы  $525 - 530$  нм.



**Рис. 3.7.1.** Спектры ИКЛ при 300К кристаллов CdS(O): из области стехиометрии (№ 15,18), с избытком Cd (№ 5,12,10) и серы (№21).

Рассмотрим в связи с этим микроструктуру кристаллов после съемки спектров ИКЛ. На микрофото 3.7.2 представлены кристаллы с избытком кадмия CdS·Cd. После съемки спектров ИКЛ – рис. 3.7.2,с. Под воздействием проникающих в объем высокоэнергетических пучков пересыщенный кадмием кристалл выделяет избыточный кадмий. На рис. 3.7.2,с видно, что на поверхность из вспучностей прорастают продолговатые стержни, состав которых (Cd) подтверждается данными микроанализатора [84,185]. Дисперсные тонкие выделения кадмия легко окисляются, образуя кристаллики CdO кубической формы (вставка на рис. 3.7.1,b). Поскольку порядковые номера Cd (48) и средний порядковый номер CdO (29) существенно различаются, то оксид кадмия хорошо выявляется в РЭМ (на рис. 3.7.2,с светлые области – CdO, а темные – скопления кадмия).



**Рис. 3.7.2.** Микрофотографии кристаллов, снятые в РЭМ в режиме ВЭ: (а) – № 15, 0001,  $\times 800$ , 17 кВ; (б) – № 13, травленая кадмиевая сторона 0001,  $\times 1000$ . Поверхность кристаллов после съемки спектров ИКЛ: (с) – № 9,  $\times 300$ , 10 кВ (на вставке – № 9,  $\times 1000$ , 10 кВ).

Вдоль такой поверхности с выступающими стержнями Cd, окисленными на конце, проходит электронный пучок, возбуждая люминесценцию  $\sim 530$  нм.

По данным [186], полоса 530 нм (2,3 эВ) при 300 К характерна для спектра люминесценции CdO. В [187,184] отмечались близость полосы излучения 530 нм к ширине прямой запрещенной зоны CdO ( $\sim 2,3$  эВ при 300К) и возможная ее экситонная природа. Подтверждением экситонного характера полосы 530 нм явилось исследование кинетики ее затухания [84]. Характеристическое время затухания этой полосы не превышает 20 нс, что типично для экситонных полос (см. разд. 3.5).

Полоса CdO  $\sim 530$  нм наблюдалась и в спектре КЛ, снятом по методике М1. Для того же кристалла №9 CdS·Cd спектр был описан в разд. 3.3. В этом случае съемка, несущая информацию о поверхностном слое, обнаруживает экситонную полосу CdO при меньших интенсивностях возбуждения не только при 300 К, когда затухает краевое свечение, но и при 80 К (рис. 3.3.1).

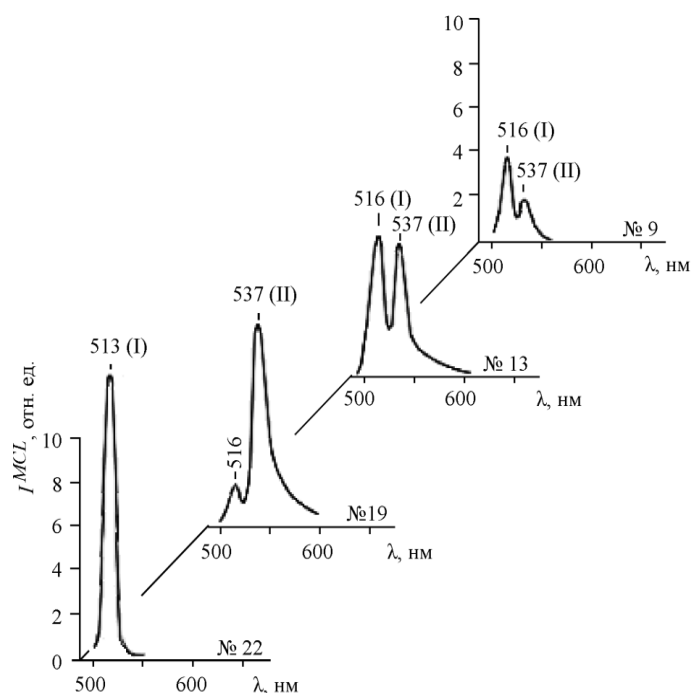
На микрофото рис. 3.7.2,б-а представлены травленые с кадмиевой стороны 0001 поверхности кристаллов CdS(O). Видны

гексагональные блоки. Окисление тонких концов этих блоков наблюдалось после любых съемок и без выделения Cd. Прохождение электронного пучка по схеме 1 вдоль такой поверхности с ненапряженными идеальными монокристалликами CdO на концах окисленных блоков возбуждает их люминесценцию. Вполне логично было полосы 525-530 нм, соответствующие кривым 2 на рис.3.7.1, связать с оксидом на поверхности кристалла. При этом если для объемных образцов CdO характерна полоса 530 нм, то наблюдаемые в спектрах ИКЛ коротковолновые сдвиги этих полос относительно 530 нм объясняются малыми размерами зарождающихся нанокристаллитов CdO разных размеров [186,189].

Идентификация экситонной люминесценции CdO в спектрах ИКЛ CdS(O) позволяет объяснить длинноволновую полосу-II, выявленную в РЭМ на тех же газофазных кристаллах CdS(O) (см. рис. 3.4.1) [166]. Для разных кристаллов эта же полоса представлена ниже на рис.3.7.3.

На рисунке 3.7.3 приведены спектры МКЛ, снятые при увеличении  $\times 10000$  от отдельных микроучастков монокристаллов различных кристаллов. Видно, что вблизи края фундаментального поглощения для кристаллов CdS(O) с избытком кадмия в МКЛ при 300 К кроме экситонной полосы  $\sim 516-513$  нм (I), наблюдается неидентифицированная полоса  $\sim 537$  нм (II), описанная в разд. 3.4.

По интенсивности полоса (II) может быть сравнима с экситонной полосой (I) 516-513 нм CdS(O) и даже превосходить последнюю (см. рис. 3.7.3, кристалл № 19). Однако если экситонная полоса (I) CdS(O) проявляется и достаточно интенсивна в спектре МКЛ всех исследуемых образцов, то полоса (II) CdO для кристаллов с избытком серы отсутствует (кристалл № 22).

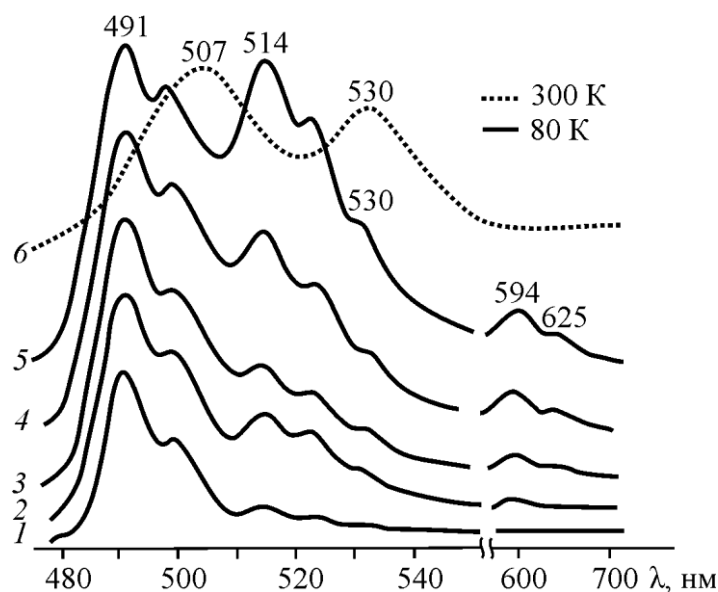


**Рис. 3.7.3.** Спектры МКЛ, снятые в РЭМ при 300 К, энергии пучка 25 кэВ и плотности возбуждения  $G = 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , для разных составов CdS(O): области стехиометрии (№19), с избытком кадмия (№13,9) или серы (№22).

Экситон оксида кадмия обнаруживается на тех же кристаллах CdS(O) с избытком Cd и в спектрах фотолюминесценции (рис. 3.7.4), снятых по методике, описанной в [115,165]. При высоких интенсивностях возбуждения  $4 \cdot 10^{25} - 10^{27} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  в этих спектрах краевое свечение насыщается, поскольку концентрация центров составляет порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  в стехиометрическом CdS, а для кристаллов CdS(O) с избытком Cd еще меньше [84,176,191]. Исследования [190, 198] показали, что краевое свечение для таких кристаллов CdS·Cd загасает уже при 60 К.

Кроме того, группа полос с бесфононной линией 514 нм и ЛО-повторами, которая наблюдается на рис. 3.7.4 при 80 К, увеличивается по интенсивности с ростом плотности возбуждения аналогично экситонной полосе 491 нм CdS(O). При температуре

300 K спектр содержит полосу А-экситона CdS(O) 507 нм и более длинноволновую полосу 530 нм CdO, которая описана выше (см. 6 на рис. 3.7.4). Поскольку глубина информационного слоя при съемках спектров фотолюминесценции  $\leq 0,1$  мкм, то, очевидно, что CdO на поверхности может определять эти полосы.



**Рис. 3.7.4.** Зависимость спектров фотолюминесценции монокристалла №9 CdS(O)·Cd от интенсивности возбуждения:  $(4,10,30,70,100) \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  – кривые 1→5 (80K) и  $10^{27} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  – кривая 6 (300K).

По полученным данным температурное смещение экситонной полосы CdO составляет  $(3-4) \cdot 10^{-4}$  эВ/град, что сравнимо с CdS  $(4-5) \cdot 10^{-4}$  эВ/град [169].

Таким образом, исследования микровыделений CdO в монокристаллах сульфида кадмия, выращенных из газовой фазы при контролируемом избытке компонентов, а также подвергнутых воздействию высокоэнергетических пучков и окислению поверхности, показали, что оксид образуется специфично в кристаллах при избытке Cd. Аналогичные полосы отсутствуют в спектрах кристаллов CdS(O) стехиометрического состава и с избытком серы. Это подтверждает их природу.



Исследования кинетики загасания, температурного сдвига и зависимости от интенсивности возбуждения свидетельствуют об экситонной природе обнаруженной полосы излучения CdO.

### **3.8. Оптические свойства ионнолегированных кислородом слоев CdS(O)**

В предшествующих разделах было рассмотрено влияние легирования кислородом на оптические свойства монокристаллов CdS(O) при концентрации этой примеси до  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Сведения о зависимости спектров от концентрации кислорода, введенного в большей концентрации, можно получить на кристаллах, легированных кислородом методом ионной имплантации [204]. В данной работе приводятся результаты исследования слоев CdS(O), ионнолегированных кислородом до  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Имплантация ионов  $^{16}\text{O}^-$  осуществлялась при энергии пучка 300 кэВ, флюенсе  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре [182].

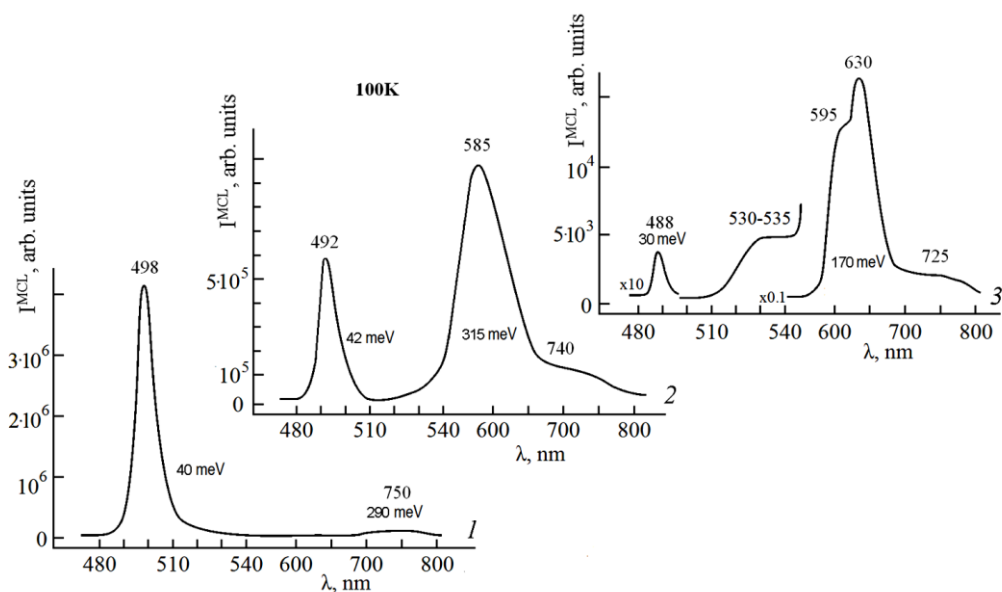
В качестве исходных подложек были взяты газофазные монокристаллы CdS(O) из “областистехиометрии” с исходным содержанием кислорода  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (см. разд.3.1).

Учитывая описанную выше зависимость экситонных спектров от глубины информационного слоя (разд.3.3-3.4), в работе использована методика съемки МКЛ в РЭМ [182,196], которая обеспечивала получение информации из объема ионнолегированного слоя при определенной энергии пучка электронов [197].

Кроме того, условия съемки спектров МКЛ должны были обеспечить усиление экситонных полос по сравнению с самоактивированным свечением. Это достигалось в РЭМ при сравнительно высокой интенсивности возбуждения  $10^{24} - 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  и температуре 100 К. Самоактивированное SA свечение [180] при этом, хотя и уменьшается по интенсивности на 2–3 порядка, но

не загасает и промеряется на уровне интенсивности экситонных полос.

Краевое свечение (ЕЕ), как показали предварительные исследования (см. разд. 2.4), при выбранных нами условиях съемки в РЭМ не наблюдается. Как видно из рис. 3.8.1, оно и в исходных подложках отсутствует (кривые 1 и 2).

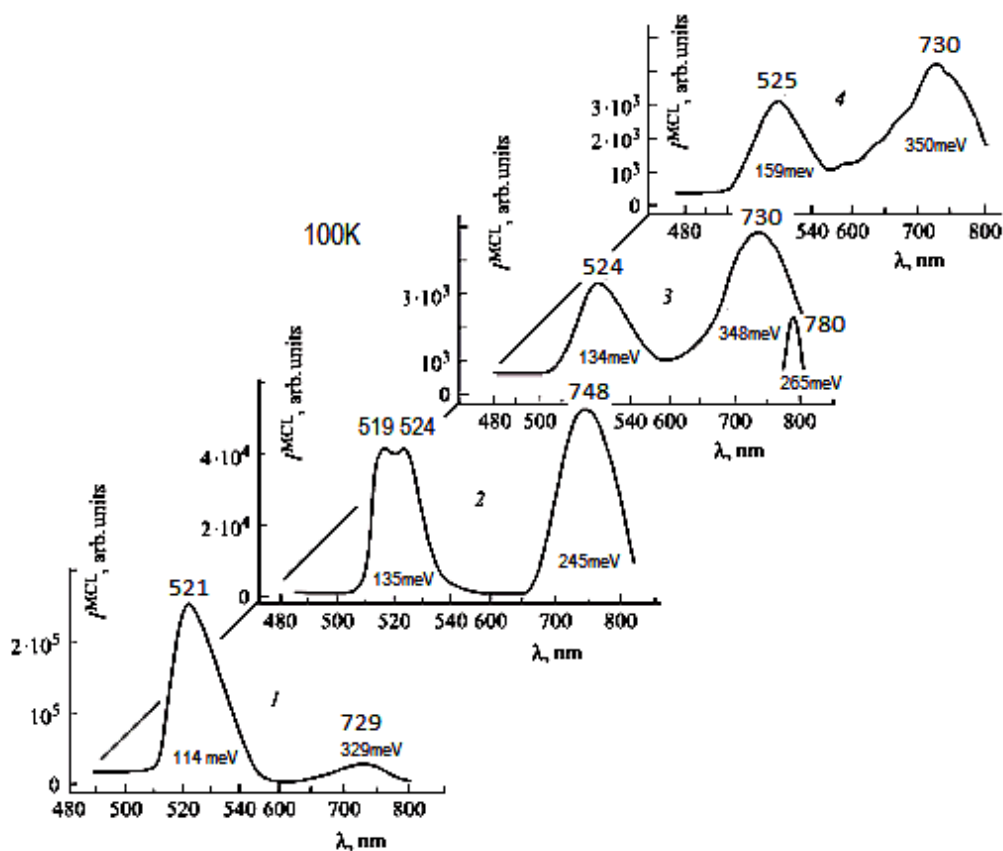


**Рис.3.8.1.**Спектры МКЛизмереныпри высокой интенсивности возбуждения  $G = 10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  и 100 К вРЭМ: исходная подложка с кадмиевой 0001 и серной 000  $\bar{1}$  сторон (1 и 2), ионнолегированный слой после термообработки при 415°C (3).

При ионном легировании кислородом, который входит при условии компенсации  $\text{Zn}_i^+$  (или SA центрами) с изменением равновесия собственных точечных дефектов, концентрация центров ЕЕ уменьшается значительно по сравнению с кристаллами стехиометрического состава [84].

По данным [190] краевое свечение в исследуемой группе газофазных кристаллов загасает при температуре  $< 100 \text{ К}$ . Поэтому в  $\text{CdS(O)}$  при температуре измерения спектров МКЛ 100 К, интенсивности возбуждения МКЛ в РЭМ  $10^{24} - 10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  полосы краевого свечения не наблюдаются.

Рассмотрим спектры МКЛ слоев  $\text{CdS}(\text{O})$  непосредственно после ионной имплантации. Спектры приведены на рис. 3.8.2. Микрокатодолюминесценция (МКЛ) исследована в диапазоне длин волн 480-800 нм. Как видно из рис. 3.8.2, А-экситон  $\text{CdS}$  – 488,2 нм (100 К) перемещается из голубой в зеленую область спектра 521–525 нм (100 К), а более коротковолновых полос до 480 нм не наблюдается.



**Рис. 3.8.2.** Спектры МКЛ отдельных участков слоев  $\text{CdS}(\text{O})$ , снятые при 100 К и размере раstra РЭМ 10x10 мкм на подложках стехиометрического состава (1-3) и с небольшим избытком Cd (4). Напряжение катода 15 кВ (1,3,4) и 25 кВ (2).

Область экситонного спектра исследована на разных кристаллах и участках ионнолегированных слоев с целью выяснения характера вхождения кислорода в кристалл  $\text{CdS}(\text{O})$  в виде твердого раствора замещения (рис. 3.8.2). Наиболее ДВ поло-

жение А-экситона CdS(O) при 100 К соответствовало  $524\text{--}525 \pm (1\text{--}2)$  нм, а максимальный уровень легирования по этим данным определен как  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Небольшое расхождение введенной при имплантации концентрации  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и полученной экспериментально свидетельствует о том, что кислород при ионной имплантации преимущественно, но не весь, входит в узлы решетки.

Таким образом, ионная имплантация дала основной ожидаемый по теории ВАС эффект влияния кислорода, а именно: смещение в длинноволновую сторону экситонного спектра (уменьшение ширины запрещенной зоны) в соответствии с концентрацией кислорода  $[O_S]$  в твердом растворе CdS(O)<sup>17</sup>.

В спектрах разных участков имплантированных слоев экситонные полосы при небольшом ДВ сдвиге испытывают уширение (от 80 до 150 мэВ), что определяется, очевидно, увеличением дефектности с увеличением уровня легирования. При этом интенсивность экситонной, как и SA люминесценции, с ростом  $[O_S]$  падает (рис. 3.8.2).

Большого разброса в положении экситонных полос, соответствующих максимальному ДВ сдвигу после ионной имплантации, мы не получили. Сравнение спектров с расчетной схемой для  $[O_S] = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  дает четкую интерпретацию всем основным его составляющим: экситонной полосе, компонентам самоактивированного SA свечения [182].

Для подложек стехиометрического состава (и с избытком селена) наблюдаются участки, которые хуже легируются: для них положение экситонной полосы CdS(O) может соответствовать 321 нм (рис. 3.8.2, кривая 1) наряду с участками с большей  $[O_S]$ ,

---

<sup>17</sup> Смещение экситонных полос при увеличении в CdS концентрации  $[O_S]$  составляет 90 мэВ на 1 мол % (см. разд. 3.4-3.5).

для которых положение полосы 324 нм (рис.3.8.2, кривая 3). При избытке Cd экситонные полосы более длинноволновые – 525 нм и уширены (рис. 3.8.2, кривая 4)<sup>18</sup>. Если энергия электронного пучка РЭМ выше допустимых пределов по глубине ионнолегированного слоя, то, кроме одной основной экситонной полосы из объема слоя CdS(O), появляется вторая более коротковолновая – экситон подложки. Такой спектр МКЛ при 25 кВ приведен на рис. 3.8.2 (кривая 2).

Обнаружение экситонных полос CdS(O), соответствующих концентрации растворенного кислорода в ионнолегированных слоях, не тривиально. Ранее [165, 194,195] этот эффект не был выявлен, поскольку не учитывалось изменение [O] с глубиной информационного слоя [111], а также стехиометрия исходных подложек, так как кристаллы CdS, выращенные с избытком серы, могут вообще не допускать легирования кислородом.

Из полос самоактивированного SA свечения для слоев CdS(O) непосредственно после ионной имплантации типична красная полоса 700 – 780 нм. Резкое усиление этого свечения или возникновение в кристаллах, где оно отсутствовало (рис. 3.8.2), после ионной имплантации подтверждает связь его с кислородом. Неоднородность слоев, а также спектральное положение полосы в области прозрачности CdS, когда возможно наложение МКЛ более глубоко лежащих слоев, определяет сложную структуру красной полосы.

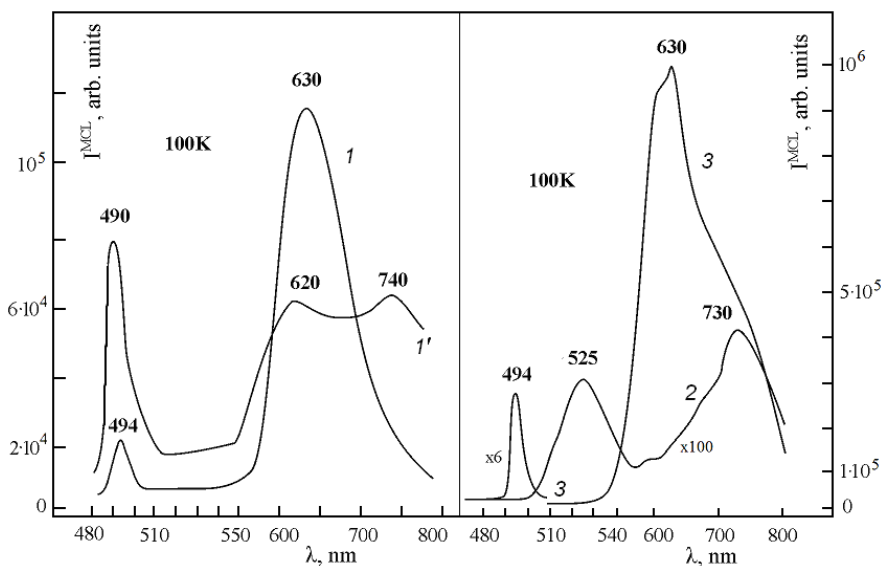
В МКЛ слоев на подложках с наиболее совершенной кристаллической структурой удастся промерить, как отдельную, более узкую компоненту SA свечения L – 780 нм, соответствующую максимальной концентрации кислорода  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Она

---

<sup>18</sup> На подложках CdS с большим избытком Cd промеряется экситонная полоса твердого раствора CdS(O)  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и при 300K, соответствующая ~548 нм. Она по интенсивности на порядок меньше интенсивности красной полосы 740 нм.

показана на рис. 3.8.2 (кривая 3) в виде вставки к основному спектру.

Коротковолновая Н-компонента SA свечения  $\sim 600$  нм никогда не присутствовала в спектрах легированных кислородом слоев CdS(O) непосредственно после ионной имплантации (рис. 3.8.2, 3.8.3). Надо полагать, что в ионнолегированных до уровня  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  слоях подзона  $E_+$  значительно выше и заполнение ее затруднено, поэтому появление Н компоненты SA свечения маловероятно.



**Рис. 3.8.3.** Спектры МКЛ сняты при  $G = 4 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  для участков неоднородностей подложки: с большим количеством светящихся образований (1) и темного (1'), а также типичного участка ионнолегированного слоя CdS(O) на подложке с незначительным избытком Cd непосредственно после ионной имплантации (2) и последующего отжига при  $415^\circ \text{C}$  (3).

В исходных подложках Н полоса наблюдалась в МКЛ с увеличением интенсивности возбуждения также преимущественно на серной  $000 \bar{1}$  стороне кристалла (рис. 3.8.1, кривая 2).

Оранжевая полоса возникала в спектрах в основном после термообработки ионнолегированных кислородом слоев как более длинноволновая ~630 нм (см. выше рис. 3.8.1, кривая 3). В этих случаях она может перекрыть всю оранжево-красную область спектра CdS(O), как видно из рис. 3.8.3, кривые 1 и 3).

Для выяснения природы полосы ~630 нм представляют интерес экспериментальные данные, полученные при исследовании нами в РЭМ неоднородностей не только ионнолегированных кислородом слоев CdS(O), но и подложек. При просмотре в режиме катодolumинесценции граней монокристаллов подложек под пучком РЭМ обнаружено возникновение свечения отдельных участков, особенно после термообработки. Характерной особенностью светящихся образований являлась возможность их появления в произвольном месте, иногда на совершенно ровной поверхности монокристаллов, которая начинает выделяться как светящаяся. В режиме КЛ светятся отдельные точки или скопления их в виде светящихся пятен, светлых полосок, отдельных частей монокристаллов и т.п. Светящиеся образования могут давать контраст даже в режиме вторичной эмиссии РЭМ (см. рис. 3.8.4,а).

При этом на явно дефектных участках, например на границах кристаллов, свечение может не наблюдаться, они в большинстве случаев оставались темными.

Изучение спектров МКЛ неоднородностей обнаружило, что для светлых и темных участков они разные (рис. 3.8.3). Как видно из рис. 3.8.3, для темных участков в спектрах присутствует красное SA свечение 740 нм, наряду с оранжевым (620 нм, кривая 1<sup>/</sup>) и экситонная полоса 490 нм ( $[O_s] \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Для светящихся в РЭМ участков в видимой области оранжевая люми-

несценции 630 нм преобладает (кривая 1), а экситонная полоса более длинноволновая 494 нм ( $[O_S] \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Меньшая интенсивность экситонной полосы и большее количество кислорода в МКЛ светлых участков свидетельствуют о том, что не экситонное свечение отвечает за увеличение их светимости, а свечение 630 нм, которое по этим данным возникает в областях с большей концентрацией  $[O_S]$ .

После отжига, когда в режиме КЛ РЭМ контраст между светлыми и темными участками становится более отчетливым, различия их спектров МКЛ более существенные. Рассмотрим влияние отжига на МКЛ ионнолегированных слоев на подложках монокристалла CdS(O) с небольшим избытком Cd (рис. 3.8.3, кривые 2 и 3).

На рисунке 3.8.3 приведен спектр МКЛ при 100 К, снятый из участка слоя на однородном монокристаллическом блоке подложки (кривая 2). В спектре присутствует экситонная полоса 525 нм, обязанная твердому раствору CdS(O) с  $[O_S] = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

После термообработки при 415°C экситонная полоса 525 нм CdS(O) исчезает. Вместо нее возникает более КВ узкая (~40 мэВ) полоса 494 нм (рис. 3.8.3, кривая 3), а увеличение температуры отжига (>450°C) сдвигает экситон до 491 нм, что свидетельствует о выходе кислорода из кристалла. В видимой области красная полоса 730 нм перекрывается возрастающим оранжевым свечением с максимумом 630 нм (кривая 3).

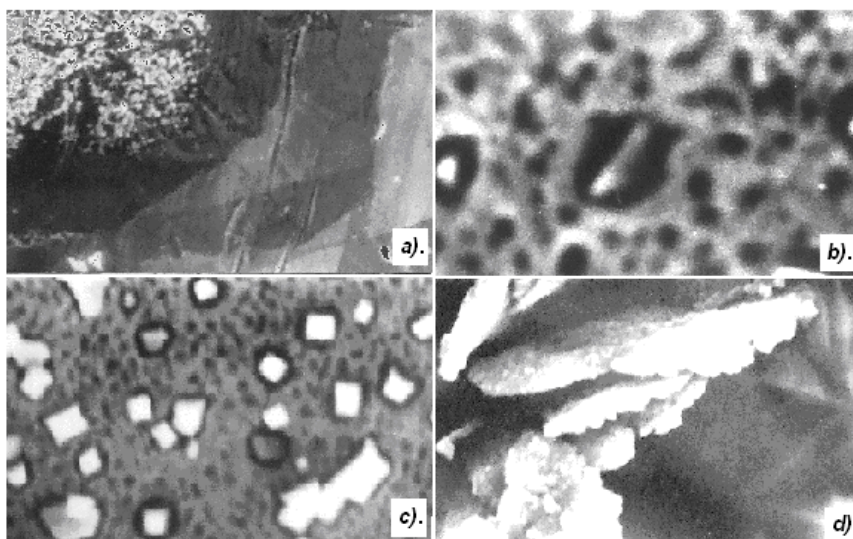
Как было показано в [178] (разд. 3.6), полоса люминесценции 630 нм, обязана свечению на нанокристаллических образованиях вакансий серы, концентрация которых согласно изучению дефектообразования в CdS [84] относительно невелика в кристаллах стехиометрического состава. Поэтому полоса 630 нм в спектрах исходных подложек может не наблюдаться. Возникно-



вление вакансий серы  $V_S$  в достаточно большой концентрации возможно на поверхности CdS, в частности в результате отжига ионнолегированных кислородом слоев. Можно полагать, что светящиеся образования на совершенных гранях ионнолегированных монокристаллов в РЭМ – это участки, которые теряют серу совместно с кислородом при распаде на поверхности твердого раствора  $CdS(O)$ .

Результаты по отжигу ионнолегированных кислородом слоев CdS являются еще одним подтверждением связи люминесценции 630 нм с вакансиями серы на поверхности  $CdS(O)$ .

Улетучивание из кристалла кислорода и серы должно приводить к образованию пор. Действительно, вне зависимости от степени отклонения от стехиометрии подложек в ионнолегированных слоях после термообработки было обнаружено образование множественных пор (рис. 3.8.4, b).



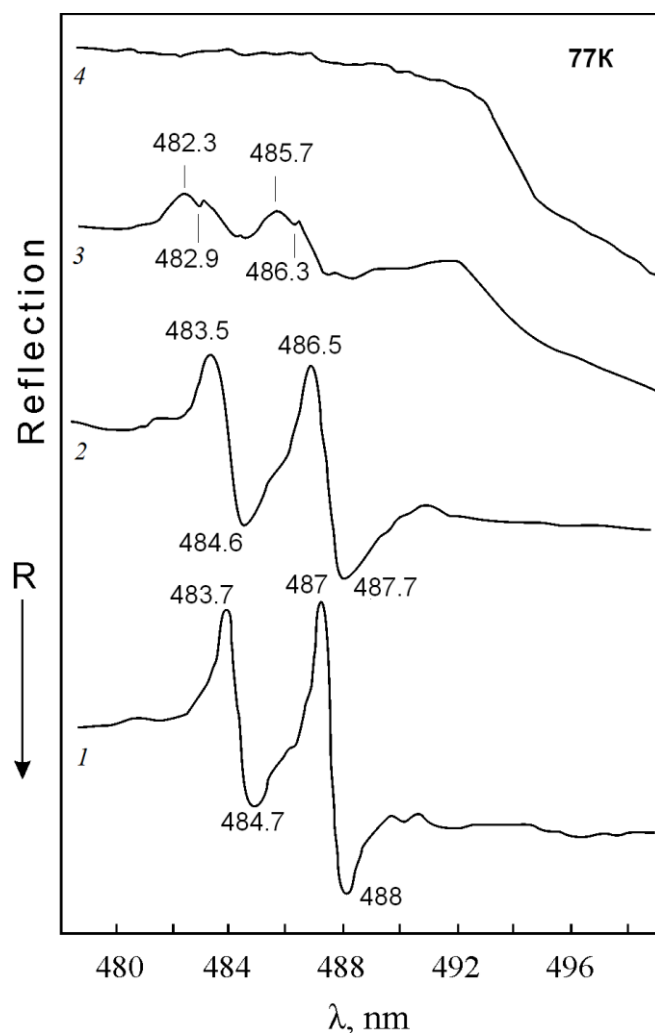
**Рис. 3.8.4.** Микрофото в режиме ВЭ поверхности  $000\bar{1}$  слоев на подложке стехиометрического состава после ионной имплантации и последующих отжигов при 415°C (a-c) и >450 °C (d). Увеличение: x500 (a), x20000 (b), x5300(c), x13000 (d).

Для кристаллов CdS(O) с избытком введенного при росте Cd после ионной имплантации и отжига в области пор выделяется избыточный Cd в виде пластинчатых кристаллов. Кроме того, судя по положению экситонной полосы 488 нм (рис. 3.8.2, кривая 3), остается чистый бескислородный CdS вследствие того, что кислород выходит из CdS(O) при отжиге.

Микрофото на рис. 3.8.4,d демонстрируют разрастание пластинчатых образований кадмия при более высокой температуре отжига 450–520°C. Состав кристаллов подтверждается микроанализатором в РЭМ.

Оксид кадмия в объеме ионнолегированных кислородом слоев CdS(O) не наблюдался по спектрам МКЛ. Однако после отжига исследования в РЭМ обнаруживают окисление выделяющегося при отжиге кадмия на поверхности. Это приводит к возникновению множественных мелких кристалликов размером 200–400 мкм (рис. 3.8.4,с), которые по форме соответствуют кубической фазе CdO. При этом оксид кадмия выявляется и в МКЛ (рис. 3.8.1, кривая 3) – на КВ спаде оранжевого свечения после отжига проявляется полоса 530–535 нм, обязанная экситону оксида кадмия (см. разд.3.7).

Наряду с исследованием спектров, полученных из объема ионнолегированных слоев, были изучены спектры фотоотражения (рис. 3.8.5). Исследование отражения позволило получить новую дополнительную информацию об особенностях экситонных спектров CdS(O) с поверхности, т.к. глубина информационного слоя ~ 0,1 мкм.



**Рис. 3.8.5.** Микрофотограммы спектров отражения при 77 К слоев CdS(O) на подложке стехиометрического состава до ионной имплантации (1) и ионнолегированной кислородом до  $10^{17}$  (2),  $10^{18}$  (3),  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (4).

Спектры отражения исходного кристалла (кривая 1) представлены узкими экситонными полосами ( $< 5 \text{ мэВ}$ ). После имплантации ионов кислорода (дозами  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) полосы несколько уширяются, амплитуда их падает и наблюдается незначительный коротковолновый сдвиг. С увеличением [O] передполным размытием полос (кривая 4), наблюдалось изменение формы экситонных полос отражения.

На совершенных по структуре подложках при увеличении концентрации вводимой примеси промеряются слабые по ин-

тенсивности и очень узкие  $\sim 3$  мэВ новые экситонные полосы в высокоэнергетической части полосы отражения (кривая 3). Полоса отражения оказывается уширенной и заметно сдвинутой в коротковолновую сторону. Поэтому ширина запрещенной зоны, судя по спектральному положению этих полос, увеличивается при больших  $[O]$  и даже превышает  $E_g$  бескислородного CdS.

В [192,193] показано, что это связано с эффектом НМАС, благодаря которому CdS(O) теряет кислород с образованием нанокристаллитов чистого сульфида кадмия и вакансий серы на поверхности.

В итоге можно заключить, что отжиг сильнолегированных кислородом слоев сопровождается аналогичным явлением. При этом, возникновение на поверхности большого количества вакансий серы определяет возникновение полосы люминесценции 630 нм.

Экситонные полосы в объеме ионнолегированных слоев CdS(O) испытывают ДВ-смещение  $[O_s]$  в соответствии с теорией антипересекающихся зон [204].

## Заключение

Изучение в свете теории антипересекающихся зон *bandanticrossingmodel* (BAC) огромного массива фактических данных по содержанию дефектов, кислорода и его пространственному распределению, по спектрам излучения для источников возбуждения различной интенсивности и схемам регистрации, по данным электронной микроскопии выводит из хаоса противоречивых результатов, которые приобретают черты закономерности. Такие исследования, впервые проведенные на примере соединений  $\text{ZnS(O)}$ ,  $\text{ZnSe(O)}$ ,  $\text{CdS(O)}$ , ставили целью, прежде всего, обоснование и внедрение в практику спектроскопии соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  с изoeлектронной примесью кислорода теории антипересекающихся зон.

Сопоставление многопланового эксперимента в пределах одной работы показывает, что соединения  $\text{A}^2\text{B}^6$  являются сложными неравновесными системами, подверженными изменениям во времени, и практически всегда содержат кислород, распределение которого в кристаллах в большинстве случаев неоднородное. Кислород обеспечивает термодинамически выгодную объемную компенсацию собственных точечных дефектов и примесей, обнаруживает геттерирующее действие, образует скопления на дефектах структуры. При содержании кислорода  $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  наблюдается усложнение зонной модели, инициируемое кислородом. Положение уровня кислорода  $\text{O}_3$  в этой модели установлено и теоретически обосновано. Это относится ко всем без исключения соединениям  $\text{A}^2\text{B}^6$ , поскольку кислород искажает структуру всех этих соединений по типу HMA (highly mismatched alloys), имея большое кристаллохимическое несо-

ответствие свойств  $O_s$  с замещаемыми халькогенами основной решетки.

Выяснение роли кислорода в спектрах люминесценции и пропускания  $ZnS(O)$ ,  $ZnSe(O)$ ,  $CdS(O)$  позволяет использовать результаты работы для определения концентрации растворенного кислорода в кристаллах и оценки отклонения их состава от стехиометрии. Прямые зависимости, связывающие структуру собственных точечных дефектов с интенсивностью люминесценции, уточняют природу центров свечения.

Анализ конкретных спектров люминесценции, поглощения, отражения, возбуждения излучения и спектров пропускания на основе новых подходов развивает совершенно новые представления в их интерпретации.

Проведенные исследования могут быть обобщены для объяснения аналогичных явлений по всей группе соединений  $A^2B^6$  и определяют возможность получения новых материалов, управляемо легированных кислородом и перспективных для нанoeлектроники.

## Сокращения и обозначения, используемые в тексте

Aex	A экситон или свободный экситон
BAC	Band anticrossing model – теория антипересекающихся зон
BE	Связанный экситон
BGB	Резкое ниспадающее изменение запрещенной зоны, инициированное изоэлектронной примесью (band gap bowing)
CVD	Метод “chemical vapor deposition” получения поликристаллических ZnSe, CdS и др.
E <sub>g</sub>	Ширина запрещенной зоны
EE	Edge emission- краевое свечение (или SAL) на мелких уровнях комплексов СТД
FE	Свободный экситон
G	Интенсивность возбуждения люминесценции или темп возбуждения люминесценции, см <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>
H и L	Компоненты SA свечения
HMAs	Твердые растворы с резким несоответствием свойств компонентов (highly mismatched alloys)
O <sub>S</sub>	Кислород в узле решетки (state), либо
O <sub>S</sub>	кислород в серном узле
P <sub>дис</sub> = P <sub>min</sub>	Давление диссоциации
P <sub>S2</sub>	Давление паров серы
SA	Рекомбинация на глубоких А-центрах
SAL	Рекомбинация на мелких уровнях комплексов СТД – краевое свечение EE
TO, LO	Поперечные и продольные оптические фононы

АЛ	Акустолюминесценция
ВЭ	Вторичная эмиссия
ГС	Газостатирование – обработка кристаллов при высоких температурах ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) и давлениях ( $\sim 1000$ атм) для улучшения прозрачности
Д-А	Донорно-акцепторные пары
ДВ, КВ	Длинноволновый, Коротковолновый
ЗП	Зона проводимости
ИИ	Ионная имплантация
ИК	Инфракрасная область спектра
ИКЛ	Импульсная катодолюминесценции при глубине информационного слоя 100-200мкм
ИРЛ	Импульсная рентгенолюминесценция
ИЭА	Изоэлектронный акцептор
ИЭД	Изоэлектронный донор
ИЭП	Изоэлектронная примесь
КДП	Край “дополнительного поглощения” - поглощение, связанное с присутствием в объеме кристалла повышенного количества кислорода
КЛ	Катодолюминесценция
КЛ-М1, КЛ-М2	Методики методика съемки КЛ в широком пучке при малой глубине информационного слоя
МКЛ	Микрокатодолюминесценция – спектры КЛ, снятые в РЭМ
РФА	Рентгено-фазовый анализ
РЭМ	Растровый электронный микроскоп. Режимы съемки в РЭМ: COMPO - режим съемки для определения микросостава; CL - съемка в свете катодолюминесценции; BE – режим вторичной эмиссии



СТД	Собственные точечные дефекты и их зарядовые состояния: $x$ – нейтральное; $'$ – отрицательно заряженное; $\cdot$ – положительно заряженное; $i$ – межузельное ( $Cd_i$ – кадмий в межузлии)
ФЛ	Фотолюминесценция
ФВЛ	Фотовозбуждение люминесценции (спектры)
ХГХ	Химический анализ на кислород с использованием газовой хроматографии
ЭПК	Экситонно-примесные комплексы
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Авен М. и Пренер Д. С.** *Физика и химия соединений  $A_2B_6$* : пер. с англ./ под. ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970.
2. **КрегерФ.** *Химия несовершенных кристаллов*. М.: Мир, 1969.
3. **F. A. Kroeger and J. A. M. Dikhoff.** / *The function of oxygen in Zinc Sulfide Phosphors* // J. Electrochemical Soc. 1952. Vol. 99. № 4. P. 144 – 154.
4. **Шалимова К. В.** / *Фото люминесценция сублимированных фосфоров*: Дис... докт. физ.- мат. наук. М.: ФИАН, 1952.
5. **Морозова. Н. К.** / *Природа оптического поглощения сульфида цинка*: Дис... канд. физ.- мат. наук. М.: МЭИ, 1964.
6. **Голубева Н. П., Фок М. В.** / *Связанная с кислородом люминесценция "беспримесного" ZnS* // ЖПС. 1972. Т. 17. Вып. 2. С. 261 – 268.
7. **Польских Э. Д., Галактионов С. С., Бундель А. А.** / *Цинк сульфидные люминофоры, активированные кислородом* // ЖПС. 1973. Т. 19. Вып. 5. С. 877 – 881.
8. **Чечеткина Е. А., Галактионов С. С., Хожайнов Ю. М.** / *Исследование растворимости ZnO в ZnS* // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 8. С. 1393 – 1398.
9. **Морозова Н. К., Веселкова М. М.** / *Изменение ширины запрещенной зоны вюрцита при легировании кислородом* // ЖПС. 1981. Т. 34. С. 1094 – 1100.
10. **Определение содержания кислорода в монокристаллах сульфида цинка методом активации быстрыми нейтронами** / Н. К. Морозова, Е.А. Захаров, И. В. Толкачев,

Д. Я. Коваленко // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. Вып. 8. С. 1389 – 1391.

11. **Морозова Н. К., Кузнецов В. А.** / *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* / под. ред. М. В. Фока. М.: Наука, 1987.

12. ***Kinetic's Method Determination Oxigen Concentrations with Using Gas Chromatography in A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>*** / V.S. Zimogorsky, N.A. Yashtulov, V.V. Blinov, N.K.Morozova// 30 IST Conf. Russia M. MEI. C.211 (2000)

13. **Akimoto K, Miyajima T., Mori Y.** / *Photoluminescence spectra O doped ZnSe* // Phys. Rev. 1989. Vol. 39. № 5. P. 3138 – 3144.

14. **Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А.** / *Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов*. Рига: Зинатне, 1979.

15. **Фельдбах Э. Х., Луцик Ч. Б., Куусман И. Л.** / *Сосуществование связанных с дефектами экситонов большого и малого радиуса в твердых телах* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. Вып. 2. С. 54 – 56.

16. **Назарова Л. Д.** *Влияние сложного легирования изоэлектронными примесями кислорода и теллура на оптические свойства сульфида кадмия и селенида цинка*. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 1995.

17. **Thomas D. G. and Hopfield J. J.** / *Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide*// Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 680 – 689.

18. **Guthbert J. D. Tomas D. G..** / *Optical properties of Te as an isoelectronic trap in CdS.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39 (3). P. 1573 – 1580.

19. **Sato K., Massabary A.** / *Photoluminescent properties of ZnS crowns from tellurium solution* // Japan J. Appl. Phys. 1979. Vol. 18. № 3. P. 705 – 706.
20. **Hanke M., Henning D., Kaschte A.** / *A tight-binding description of isovalent impurity clusters* // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. Vol. 143. P. 665 – 661.
21. **Mideros D. A., Morozova N. K.** / *Bond exciton on centres SA and SAL* // Semiconductors. 2008. № 13. P. 1499 – 1502.
22. **Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS** / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, Н. Д. Данилевич и др. // ФТП. 2005 Т. 39 (5) 513 – 520.
23. **Theory of substitutional deep traps in covalent semiconductors** / H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford, J. D. Dow // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44. № 12. P. 810 – 813.
24. **Weyers M., Sato M., Ando H.** / *Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. P. L853 – L855.
25. **GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance.** / M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. P. 1273 – 1275.
26. **Auger recombination in long-wavelength infrared  $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$  alloys** / B. N. Murdin, M. Karmal-Saadi, A. Lindsay et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. № 11. P. 1568 – 1570.
27. **Wu J., Shan W. and Walukiewicz W.** / *Band anticrossing in highly mismatched III – V semiconductor alloys* // Semicond. Sci. Technol. 2002. Vol. 17. P. 860 – 869.
28. **Band Anticrossing in GaInNAs Alloys** / W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. № 6. P. 1221 – 1224.

29. **Ager III J. W. and Walukiewicz W.** / *Current status of research and development of III – N – V semiconductor alloys* // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. Vol. 17. P. 741 – 745.
30. **Walukiewicz W.** / *Narrow band gap group III-nitride alloys* // *Physica E.* 2004. Vol. 20. P. 300 – 307.
31. **Wu J., Walukiewicz W., Haller E. E.** / *Band structure of highly mismatched semiconductor alloys: Coherent potential approximation* // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 233210.
32. **Reduction of the band-gap energy in GaNAs and AlGa-NAs synthesized by N<sup>+</sup> implantation** / W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. № 10. P. 1410 – 1411.
33. **Large nitrogen-induced increase of the electron effective mass in In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>** / C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. № 17. P. 2409 – 2412.
34. **Nitrogen-induced increase of the maximum electron concentration in group III-N-V alloys** / K. M. Yu, W. Walukiewicz, W. Shan, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman et al. // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. № 20. P. 13337 – 13339.
35. **Nature of the fundamental band gap in GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> alloys.** / W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. № 22. P. 3251 – 3253.
36. **Nitrogen - Activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with x < 0,03** / J. D. Perkins, A. Mascarenhas, J. F. Geisz et al // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. № 16. P. 3312 – 3315.

37. **Band anticrossing in group II – O<sub>x</sub> – VI<sub>1-x</sub> highly mismatched alloys: Cd<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> quaternaries synthesized by Oion implantation** / K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. № 9. P. 1571 – 1573.
38. **Effects of pressure on the band structure of highly mismatched Zn<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alloys**/ W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 6. P. 924 – 926.
39. **Effect of oxygen on the electronic band structure in ZnO<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloys**/ W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. № 2. P. 299 – 301.
40. **Epitaxial growth and large band-gap bowing of ZnSeO alloy**. / Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. № 6. P. 1148 – 1150.
41. **Influence of microstructure on electrical properties of diluted GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> formed by nitrogen implantation**. / J. Jansinski, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Washburn et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. № 7. P. 931 – 933.
42. **Uesugi K., Marooka N., Suemune I.** / *Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution x-ray diffraction mapping measurements* // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. № 9. P. 1254 – 1257.
43. **Optical Investigation of GaNAs**. / B. M. Keyes, J. F. Geisz, P. C. Dippo, et al. // AIP Conference Proceedings 462. Woodbury, N. Y: American Institute of Physics. 1999. P. 511 – 516.
44. **Malikova L., Pollak F. H., Bhat R.** *Composition and temperature dependence of the direct band gap of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (x ≤ 0,0232) using contactless electroreflectance* // J. Electron. Mater. 1998. Vol. 27. № 5. P. 484 – 487.

45. **Growth of GaAsN/GaAs, GalnAsN/GaAs and GalnAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapordeposition.** / R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba et al // J. Crystal Growth. 1998. Vol. 195. № 1-4. P. 427 – 437.

46. **Anderson P. W.** *Localized Magnetic States in Metals* // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. P. 41 – 53.

47. **Kocharian A. N.** *Change of valence in rare earth semiconductors in the multiimpurity Anderson model* // Sov. Phys. Solid Stat. 1986. Vol. 28. P. 6 – 10.

48. **Lindsay A., O'Reilly E. P.** *Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in GaNAs and related alloys* // Sol. Stat. Comm. 1999. Vol. 112. P. 443 – 447.

49. **Interband optical absorption in free standing layer of Ga<sub>0.96</sub>In<sub>0.04</sub>As<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>** / P. Perlin, P. Wisniewski, G. Subramanya et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. № 10. P. 1279 – 1281.

50. **Diluted II-VI Oxide Semiconductors with Multiple Band Gaps.** / K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. № 24. P. 246403.

51. **Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys** / W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. № 7. P. 4211 – 4214.

52. **Band anticrossing in dilute nitrides** / W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J. W. Ager III and E. E. Haller // J. Phys: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. S3355 – S3372.

53. **Walukiewicz W.** / In Proceedings of the 195<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society (The Electrochemical society, Inc., Pennington NJ) // 1999. Vol. 99. 11. P. 190 – 199.

54. **Thomas D.G., Hopfield J.J. and Frosch C.J.** / *Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide* // Phys. Rev. Lett. 1965. Vol. 15. P. 857 – 860.

55. **Tomas D.G. and Hopfield J.J.** / *Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide* // Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 680 – 689.

56. **Cuthbert J.D. and Thomas D.G.** / *Fluorescent Decay Times of Excitons Bound to Isoelectronic Traps in GaP and ZnTe* // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. P. 763 – 771.

57. **Hopfield J.J., Thomas D.G. and Lynch R.T.** / *Isoelectronic Donors and Acceptors* // Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 17. P. 312 – 315.

58. **Allen J.W.** / *Isoelectronic impurities in semiconductors: a survey of binding mechanisms* // J. Phys. C. 1971. Vol. 4. P. 1936 – 1944.

59. **Phillips J.C.** / *Cancellation Theorem for Isoelectronic Impurity Binding Energies* // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22. P. 285 – 287.

60. **The anomalous variation of band gap with alloy composition: cation vs anion substitution in ZnTe** / M. J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A. K. Ramdas and S. Miotkowska // Sol. St. Commun. 1999. Vol. 112, № 6 P. 329 – 334.

61. **Role of electronegativity in semiconductors: Isoelectronic S, Se, and O in ZnTe** / M. J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A. K. Ramdas and S. Miotkowska // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 3. P. 1866 – 1872.

62. **Iseler G. W. and Strauss A. J.** / *Photoluminescence due to isoelectronic oxygen and tellurium traps in II-IV alloys* // J. Lum. 1970. Vol. 3. P. 1 – 17.

63. **Баженов В. К., Фистуль В. И.** / *Изоэлектронные примеси в полупроводниках.* // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 8. С. 1345 – 1362.



64. **Oxygen isoelectronic impurity in  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$**  / M.J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A. K. Ramdas and S. Miotkowska // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. № 24. P. R16 275 – R16 278.
65. **Band anticrossing effects in  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  alloys**/ J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, and J. W. Ager III, W. Shan, E. E. Haller et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. № 1. P. 34 – 36.
66. **Tchakpele K. P. and Albert J. P. / Excitons Bound to Te Impurities in CdS, ZnS, and Their Mixed Compounds with Wurtzite Structure** // Phys. Stat. Sol. B. 1988. Vol. 149. № 2. P. 641 – 648.
67. **Interaction of localized electronic states with the conduction band: band anticrossing in II-VI semiconductor ternaries** / W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, M. J. Seong, H. Alawadhi, A. K. Ramdas // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. № 7. P. 1552 – 1555.
68. **Спектральное исследование энергетической структуры смешанных монокристаллов  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$**  / М.С Бродин , Н. И. Витриховский, А. А. Кипень, И. Б Миецкая // ФТП.1972.Т. 6. Вып. 4. С. 698 – 702.
69. **Исследование энергетической структуры смешанных монокристаллов  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$**  / Н. И. Витриховский, А. А. Кипень, О. В. Мыхаськив, Г. В. Пляцко // Физика полупроводников. 1975. Т. 10. Вып. 6. С. 1193 – 1195.
70. **Витриховский Н.И.Твердые растворы  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$  / Спектральное исследование энергетической структуры смешанных монокристаллов  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$**  // ФТП. 1972.Т. 6. № 4. С. 698 – 702.
71. **Jingbo Li and Su-Huai Wei. / Alignment of isovalent impurity levels: Oxygen impurity in II-VI semiconductors** // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 041201.

72. **Kent P. R. C. and Zunger F.** / *Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 115208.

73. **Merz J. L.** / *Isoelectronic Oxygen Trap in ZnTe* // Phys. Rev. Vol. 1968. Vol. 176. № 3. P. 961 – 968.

74. **Dietz R. E., Thomas D. G. and Hopfield J. J.** / *«Mirror» Absorption and Fluorescence in ZnTe* // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 8. № 10. P. 391 – 393.

75. **Origin of the band-gap bowing in highly mismatched semiconductor alloys** / J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, E. E. Haller et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 035207.

76. **Valence band hybridization in N-rich GaN<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> alloys** / J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. D. Denlinger et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 115214.

77. **Magnetotunneling spectroscopy of dilute Ga(AsN) quantum wells** / J. Endicott, A. Patane, M. Hopkinson, R. Airey et al. // Phys. Rev. Lett. – 2003. Vol. 91, № 12. P. 126802.

78. **Breakup of the conduction band structure of dilute GaAs<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> alloys** / A. Patane, J. Endicott, S. B. Healy, A. Lindsay, M. Hopkinson et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 195307.

79. **From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> alloy** / P. J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrod, J. Koch, F. Hohnsdorf, W. Stolz et al // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 3439 – 3442.

80. **Kent P.R.C., Bellaiche L., Zunger A.** / *Pseudopotential theory of dilute III-V nitrides* // Semicond. Sci. Technol. 2002. Vol. 17. P. 851 – 859.

81. **Lindsay A. and O'Reilly E. P.** / *A tight-binding based analysis of the band anti-crossing model in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>* // Physica E. 2004. Vol. 21. P. 901 – 905.

82. ***Nitrogen pair luminescence in GaAs*** /X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick and W. Seifert // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. P. 1451 – 1453.

83. **Мидерос Д. А.** / *Оптические свойства соединений  $A_2B_6$  с изoeлектронной примесью кислорода с позиций теории антипересекающихся зон*: Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 2008.

84. **Данилевич Н. Д.** / *Взаимозависимость оптических свойств, кристаллической структуры и состава кристаллов  $CdS \cdot O$  (с привлечением теории антипересекающихся зон – ВАС)*: Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 2011.

85. **Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Рыжиков В. Д.** / *Спектроскопия глубоких центров в монокристалла  $ZnSe \cdot Te$  методом лазерной модуляции двухступенчатого поглощения* // ФТП. 1988. Т. 22. №7. С. 1163 – 1170.

86. ***Free-exciton luminescence and strain effect of high-quality  $ZnS/GaAs$  epilayers*** / Nam Sungun, Rhee Jongkwang, O. Byungsung, Ki-Seon Lee. // J. Korean Phys. 1998. Vol. 32. №2. P. 156 – 161.

87. **Морозова Н.К.** / *Спектроскопия различных структурных форм сульфида цинка с изoeлектронными ловушками кислорода*: Дис... докт. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 1981.

88. **Larach S. , Shrader R. E , Stocker C. F.** / *Anomalous variation of band gap with composition in Zinc Sulfo- and Seleno-Tellurides* // Phys. Rev. 1957. Vol. 108. № 3. P. 87 – 89.

89. **Kassali K. , Bouarissa N.** / *Composition and temperature dependence of electron band structure in  $ZnS_xSe_{1-x}$*  // Mat. Chem. and Phys. 2002. № 76. P. 255 – 261.

90. **Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны смешанных кристаллов  $ZnS_xSe_{1-x}$**  / Л. Д. Суслина, Д. Л. Федоров, С. Г. Конников и др. // ФТП. 1977. Т. 11. № 10. С. 1934 – 1937.

91. **Ebina A., Fukunaga E., Takahashi T.** / *Variation with composition of the  $E_0$  and  $E_0 + \Delta_0$  gaps in  $ZnS_xSe_{1-x}$  alloys* // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. № 6. P. 2495 – 2500.

92. **Блинов В.В.** / *Оптика центров, обязанных присутствию кислорода и меди в соединениях  $A_2B_6$  (на примере ZnSe): Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 2003.*

93. **Kumar V., Sharma T. P.** / *Structural and optical properties of sintered  $ZnS_xSe_{1-x}$  films* // Optical Materials. 1998. № 10. P. 253 – 256.

94. **Armstrong S., Datta P. K., Miles R. W.** / *Properties of zinc sulfur selenide deposited using a close-spaced sublimation method* // Thin Solid Films. 2002. № 403 – 404. P. 126 – 129.

95. **Мидерос Мора Д.А.** / *Исследование оптических свойств сульфоселенидов цинка: Маг. дис... М.: МЭИ, 2005.*

96. **Исследование влияния кислорода на спектры катодolumинесценции и ширину запрещенной зоны  $ZnS_xSe_{1-x}$**  / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, Д. А. Мидерос, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников // ФТП. 2006. Т. 40. № 10. С. 1185 – 1191.

97. **Спектр поглощения  $ZnO$ , выделяющегося в  $ZnSe$  при насыщении кислородом** / Н. К. Морозова, В. Г. Плотниченко, Е. М. Гаврищук, В. В. Блинов // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 920 – 925.

98. **Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании** / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. Г. Плотниченко, Е. М. Гаврищук, Э. В. Яшина, В. Б. Иконников // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 1. С. 39 – 43.

99. ***Optical properties of  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $x < 0.18$ ) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy*** / J. H. Song, E. D. Sim, K. S. Baek, S. K. Chang // J. Cryst. Growth. 2000. № 214 и 215. P. 460 – 464.

100. **Мидерос Д. А., Морозова Н. К. / *Равновесие точечных дефектов и самоактивированная люминесценция в кристаллах  $ZnS$ ,  $ZnSe$***  // Докл. 36 межд. науч.-техн. семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». М.: МЭИ, 2006. С. 163 – 168.

101. **Мидерос Д. А., Нгуен Чан Ха, Морозова Н. К. / *Комплексы точечных дефектов, ответственных за самоактивированное свечение и растворимость кислорода в  $ZnS$  и  $ZnSe$***  // Докл. 38 межд. науч.-техн. семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». М.: МЭИ, 2008. С. 151 – 156.

102. ***Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в  $ZnSe$***  / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гаврищук // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 1. С. 25 – 33.

103. ***Исследование ростовых неоднородностей монокристаллов гидротермального сфалерита с помощью растрового электронного микроскопа*** / В. Г. Галстян, Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов, А. А. Штернберг, В. И. Муратова // Кристаллография. 1979. Т. 25. № 4. С. 829 – 835.

104. ***Влияние давления и температуры на равновесие точечных дефектов и ширину запрещенной зоны  $ZnS$***  / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, Е. М. Гаврищук, Э. В. Яшина, В. Г. Плотниченко, В. Г. Галстян // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 11. С. 1138 – 1145.

105. **Watkins G. D.** / *Irradiation effects in II-VI compounds* // In book *Radiation effects in semiconductors*. 1971. P. 301 – 309.

106. **Morozova N. K. , Mideros D. A. , Gavrishuk E. M.** / *Self-Activated luminescence in ZnS-ZnSe from positions of the band anticrossing model* // *Известия Вузов. Физика* 2006. № 10. С. 166 – 169.

107. **Голубева Н. П., Лавров А. В., Фок М. В.** / *О центрах люминесценции самоактивированного ZnS и ZnS – O,Cu* // Тр. ФИАН. 1983. Т. 138. С. 157 – 165.

108. **Гурвич М. А.** *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. М.: Высшая школа, 1971.

109. **Собственные дефекты в люминесценции CVD-конденсатов ZnSe** / Н. К. Морозова, Е. М. Гаврищук, И. А. Каретников, В. Г. Галстян // *ЖПС*. 1996. Т. 63. № 5. С. 731 – 738.

110. **Возможности использования оптических методов контроля качества монокристаллах гидротермального ZnS** / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов, А. А. Штернберг, И. А. Каретников // *Кристаллография*. 1979. Т. 24. № 5. С. 1088 – 1092.

111. **Специфика экситонных спектров монокристаллов CdS, содержащих растворенный кислород** / Н. К. Морозова, В. И. Олешко, Н. Д. Данилевич, С. С. Вильчинская // *Известия Вузов. Электроника*. 2012. №1 (93). С.14 – 21.

**Features of the Exiton Spectra CdS·O single crystals** / N.K. Morozova, N.D. Danilevich, S.S. Vil'chinskaya, V.I. Oleshko // *Semiconductors*-2012. **46** (13). P.1562-1567.

112. **Руманс К.** *Структурные исследования халькогенидов при высоком давлении*. М.: Мир, 1969.

113. **Костомаров Д.В.** / *Растворимость и кристаллизация сульфида и селенида цинка в щелочных гидротермальных растворах*: Дисс... канд. химич. наук. М.: ИКАН, 1987.

114. **Morozova N. K., Mideros D. A., Danilevich N. D.** / *Absorption, excitation spectra and transmission of ZnS(O) - ZnSe(O) crystals in the context of the band anticrossing model* // Semiconductors. 2009. Т. 43, № 2. Р. 162 – 164.

115. **Мащенко В. Е.** / *Спектроскопия экситонов Ванье – Мотта в чистых и активированных полярных кристаллах*: Дис... докт. физ.-мат. наук. Харьков: УГУ, 1990.

116. **Селенид цинка. Получение и оптические свойства.** / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов, В. Д. Рыжиков и др. // под. ред. М. В. Фока. М.: Наука, 1992.

117. **Пащенко Ю.А.** / *Оптические свойства селенида цинка, содержащего кислород*: Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МЭИ, 1986.

118. **Недоогло Д. Д., Симашкевич А. В.** *Электрические и люминесцентные свойства ZnSe*. Кишинев: Штиинца, 1984.

119. **Спектры катодолюминесценции твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$**  / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, В. К. Комарь, В. Г. Галстян и др. // ЖПС. 2000. Т. 67, № 1. С. 96 – 100.

120. **Фотолюминесценция селенида цинка ионно-имплантированного кислородом** / У. А. Аминов, А. А. Галаев, А. Н. Георгобиани, Б. Т. Эльтазаров // Кр. сооб. по физике: ФИАН. 1996. № 11 – 12. С. 23 – 28.

121. **Stringfellow G. B, Bube R. H.** / *Photoelectronic properties of ZnSe crystals* // Phys. Rev. 1968. Vol. 171. № 3. Р. 903 – 916.

122. **Морозова Н. К., Канахин А. А.** / *Оптические свойства ионно-легированных кислородом слоев CdS(O) в сравнении с ZnSe (O)* // Доклады 43 межд научн-техн. семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниках» М.: МЭИ. 2013. С. 199 – 203.

123. ***Role of Background O and Cu Impurities in Optics of ZnSe Crystals in the Context of the Band Anticrossing Model*** / N. K. Morozova, D. A. Mideros, E. M. Gavrishuk, V. G. Galstyan // Semiconductors. 2008. V. 42. № 9. P.1023 – 1029.

124. **Morozova N. K., Mideros D. A.** / *Effect of Te on the Self-Activated Emission of ZnSe* // Semiconductors.2008.V.42. №13.P 1499 – 1502.

125. **Рыжиков В. Д.** Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений  $A_2B_6$ . Получение, свойства, применение. М.:НИИТЭХИМ. 1989.

126. ***Research of the recombination centres in isovalently doping monocrystals ZnSe:Te*** / V. D. Ryjikov, V. Havrushin, A. Klazlauskaz et al // J. Lumines. 1992. Vol. 52. № 1 – 4. P. 71 – 81.

127. ***Tuning structural, electrical, and optical properties of oxide alloys:  $ZnO_{1-x}Se_x$***  / M. A. Mayer, Kin Man Yu, E. E. Haller, W. Walukiewicz //J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. № 11. P.113 – 505.

128. ***Localized excitons in  $CdS_{1-x}Se_x$  solid solutions*** / S. Pergomorov, A. Reznitsky, S. Verbin et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. Vol. 113. № 2. P. 589 – 594.

129. **Наумов С. А., Пермогоров А. Ю., Резницкий А. Н.** / *Экситонные спектры твердого раствора  $ZnSe_{1-x}Te_x$*  // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 2. С. 337 – 384.

130. ***Exciton Self-Trapping in ZnSe-ZnTe Alloys*** / D. Lee, A. Mysyrowicz, A. V. Nurmikko, B. J. Fitzpatrick // Phys. Rev. Lett. 987. V. 58. № 14. P. 1475 – 1478.

131. ***Photoluminescence of excitons bound at Te isoelectronic traps in ZnSe*** / I. Yao, M. Kato, J. J Davies, H. Taning // J. of Crys. Growth. 1988. Vol. 86. P. 552 – 557.



132. ***Distribution of chalcogen atoms in the wurtzite  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  solid solution: experimental study by x-ray absorption*** / A. Ramos, C. Levelut, J. Petiau, J. Villain // J. Phys. Condens. Matter. 1993. Vol. 5. P. 3507 – 3518.

133. ***Evidence for persistence of free and impurity-bound excitons in Se Rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  alloys***/ C. Gourdon, P. Lavallard, S. Permogorov, A. Reznitsky // J. of Luminescence. 1988. Vol. 39. № 4. P. 269 – 274.

134. ***Концентрационный сдвиг ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $0 < x < 1$ )*** / А. Ю. Наумов, С. А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, В. Я. Жулай, В. А. Новожилов, Г. Т. Петровский // ФТП. 1987. Т. 21. № 2. С. 350 – 352.

135. ***Кластеры  $\text{Te}_n$  – центры эффективной излучательной рекомбинации в  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x \leq 0,2$ )*** / И. В. Акимова, А. М. Ахеменян, В. И. Козловский и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 6. С. 1734 – 1741.

136. ***Localization of exciton Anderson transition in  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions***/ A. Reznitsky, S. Permogorov, S. Verbin et al. // Sol. Stat. Comm. 1984. Vol. 52. № 1. P. 13 – 16.

137. ***Агельманов М. Е., Левит А. Д., Панасюк Е. И. / Выраживание и свойства нелегированного  $\text{ZnSe}$ -типа проводимости*** // Неорганические Материалы 1991. Т. 22. № 3. С. 387 – 391.

138. ***Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных материалах***/ В. М. Лисицин, В. И. Корепанов, В. И. Олешко, В. Ю. Яковлев // Известия вузов. Физика. 1996. №11. С. 5 – 29.

139. ***Specific Features of Luminescence Spectra  $\text{ZnS}(\text{O})$  and  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}(\text{O})$  Crystals in the Context of the Band Anticrossing***

**Theory** / N. K Morozova, D. A. Mideros, E. M. Gavrishchuk, V. G. Galstyan // Semiconductors. 2008. V.42. № 9. P.1023 – 1029.

140. **Голубева Н. П., Фок М. В.** / О природе центров зеленой люминесценции  $ZnS \cdot O, Cu$  // ЖПС. 1981. Т. 35. № 3. С.551 – 553.

141. **Люминесценция  $ZnSe$ , сильно легированного медью** / Н. К. Морозова, Е. М. Гаврищук, И. А. Каретников, В. В. Блинов и др. // Неорганические Материалы 2002. Т. 38. № 6. С. 674 – 681.

142. **Влияние способа легирования кристаллов  $n-ZnSe$  медью на структуру центров свечения длинноволновой люминесценции** / Г. Н. Иванова, В. А. Касиян, Д. Д. Недеогло и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 2. С. 171 – 177.

143. **Тушение краевого излучения  $ZnS$  при введении центров свечения и тушения** / В. Л. Левшин, Ю. В. Воронов и др. // ЖПС. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 636 – 641.

144. **Георгобиани А. Н.** Физика соединений  $A^2B^6$ . М.: Наука, 1986.

145. **Growth by solid phase recrystallization and assessment of large  $ZnSe$  crystals of high purity and structural perfection** / R. Triboulet, J. O. Ndap, A. Tromson-Carli et. al. // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 159. № 1 – 4. P. 156 – 160.

146. **Flesh U., Hoffman R. A. and R. Rass** / Exciton luminescence of cubic  $ZnS$  crystals // J. Lumines. 1970. № 3. P. 137 – 142.

147. **Effect of Native Defects on Optical Properties of  $In_xGa_{1-x}N$  Alloys** / S. X. Li, E. E. Haller, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, J. Wu, W. Shan, Hai Lu and William J. Schaff. // Lawrence Berkeley National Laboratory. 2005. P. LBNL-57562.

148. **Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys** / J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, S. X. Li, E. E. Haller,

Hai Lu, William J. Schaff. // Sol. Stat. Comm. 2003. Vol. 127. P. 411 – 414.

149. **Оптическая спектроскопия глубоких состояний в ZnTe** / А. В. Квит, С. А. Медведев и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 6. С. 1010 – 1017.

150. **Получение массивных слоев  $ZnS_xSe_{1-x}$  CVD-методом с последующей газостатической обработкой** / Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин, В. Б. Иконников и др. // Неорганические Материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 928 – 933.

151. **Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys** / K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu et al // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. С. 045203.

152. **Watkins G. D.** *Optical properties of zinc vacancy in ZnSe* // Bull. Amer. Phys. Soc. 1970. V. 15. №3. P. 290 – 296.

153. **Теплицкий В. А.** *Разработка и исследование технологий выращивания монокристаллов сульфида кадмия с заданными и управляемыми в процессе роста свойствами*: Дис... канд. хим. наук. М, МИЭТ, 1989.

154. **Марков Е. В., Давыдов А. А.** / *Выращивание ориентированных кристаллов CdS из паровой фазы* // Неорганические Материалы. 1975. № 11 (10) С. 1755 – 1757.

155. **Физико-химические свойства окислов.** Справочник под. ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.

156. **Морозова Н. К., Зимогорский В. С., Морозов А. В.** / *О растворимости кислорода в CdS* // Неорганические Материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 1014 – 1016.

157. **Федорченко О. В.** / *Термодинамика поведения кислорода в соединениях  $A^2B^6$  в процессе химического анализа с использованием газовой хроматографии*: Маг. дис. М.: МЭИ, 1999.

158. **Сравнительная оценка нейтроноактивационного и газохроматографического анализа для определения O в ZnS.** / В. С. Зимогорский, Н. К. Морозова, Н. А. Караванов и др. // Новости ИАИ Варшава. Межд. объединение по ядерному приборостроению. 1989. № 00791. Вып. 1(66). С. 22 – 26.

159. **W. VanGool/ FluorescentcentersinZnS** // Phys. Res. Rep. Suppl. 1961. № 3. P. 1 – 119.

160. **Влияние контролируемого изменения собственных точечных дефектов и кислорода на оптические свойства CdS** / Н. К. Морозова, А. В. Морозов, И. А. Каретников, Л. Д. Назарова, Н. Д. Данилевич // ФТП. 1994. Т. 28. № 10. С. 1699 – 1713.

161. **Семенов В. М.** Изоэлектронная примесь кислорода в CdS:/ Маг. дис... М.: МЭИ, 2011.

162. **Morozova N. K, Danilevich N. D., Kanakhin A. A.** / *S-A luminescence spectra of in the context of the BAC theory* // Physica Status Solidi (c). 2010. Vol. 7. № 6. С.1501 – 1503.

163. **Оптические свойства монокристаллов CdS O, выращенных при контролируемом давлении паров серы и кадмия** / Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников, В.А. Теплицкий, В.С. Зимогорский // ЖПС. 1993. **59**, № 3-4. С.318 – 326.

164. **Экситонный спектр CdS с контролируемым изменением стехиометрии и концентрации кислорода** / Н. К. Морозова, Н. Д. Данилевич, Л. Д. Назарова, И. А. Каретников // ЖПС. 1994. Т. 60. № 3. С. 341 – 348.

165. **Морозов А. В.** / *Кислород в сульфиде кадмия и его влияние на оптические свойства: Дис... канд. физ.-мат. наук.* М.: МЭИ, 1993.

166. ***Some Specific Features of Edge Luminescence of CdS(O) in the Context of the Band's Anticrossing Theory*** / N. K. Morozova, N. D. Danilevich, V. M. Semenov, V. G. Galstyan. // Semiconductors. 2009. Vol. 43 (13) P. 1628 – 1634.

167. **Олешко В. И.** Пороговые процессы в твердых телах при взаимодействии с сильноточными электронными пучками: Дис... докт. физ - мат. наук. Томск: ТПУ, 2009.

168. ***Temperature dependence and bowing of the bandgap in ZnSe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>*** / A. Polimeni, M. Capizzi, Y. Nabetani et al. // Appl. Phys. Lett. 2004 Vol. 84. P. 3304 – 3310.

169. **Дмитриенко К. А., Тараненко Л. В.** / Температурная зависимость (4,2 – 300 K) резонансных линий экситонных переходов в монокристаллах A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> // ФТП 1985. Т. 19. № 5. С. 788 – 794.

170. **Морозова Н. К., Данилевич Н. Д.** / Особенности спектров SA люминесценции CdS(O) / Физика и техника полупроводников. 2010. Т.44. № 4. С. 458-462.

171. ***Низкотемпературная люминесценция CdS при низких и высоких уровнях возбуждения*** / В. И.Олешко, С. С.Вильчинская, Н. К.Морозова и др. //Известия. Вузов. Физика. 2008. №51 (11/3) С. 101 – 106.

172. **Koch S. W., Haug H.** / *Stimulated intrinsic recombination processes in II-VI compounds* // Phys. Stat. Solid. (b). 1978. Vol. 89. № 2. P. 431 – 440.

173. **Catalano I. M., Cingoliani A. and Minafra A.** / *Spontaneous and stimulated luminescence in CdS and ZnS excited by multiphonon optical pumping* // Phys. Rev. B. 1973 Vol.8. P. 1488 – 1492.

174. ***Влияние примеси кислорода на зонную структуру CdS(O) с позиций теории ВАС*** / Н. К.Морозова, В. И. Олешко,

Н. Д. Данилевич, В. М. Семенов, И. Н. Мирошникова // Докл. 39 межд. науч. техн. семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». М.: МЭИ. 2009. С.132 – 136.

175. **Островский И. В.** / *Акустолюминесценция-новое явление акустооптики* // Соросовский образовательный журнал «Акустоэлектроника». 1998. № 1. С. 95 – 102.

176. **Ермолович И. Б., Любченко А. В., Шейнкман М. К.** / *Механизм зеленой краевой люминесценции в CdS монокристаллах и параметры центров свечения* // ФТП 1968. №2 (11). С. 1639 – 1643.

177. **Морозова Н. К., Каретников И. А., Гаврищук Е. М.** / *Роль кислорода в формировании глубоких центров люминесценции ZnSe* // Неорганические Материалы 1999. Т. 35. № 8. С. 917 – 922.

178. **Yang Y., Chen H., Bao X.** / *Synthesis and optical properties CdS nanocrystallites in a poly matrix* // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 252. P. 251 – 256.

179. **Chestnoy N., Harris T. D., Hull R.** / *Luminescence CdS semiconductor clusters: the natura of emitting electronic state* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. № 15. P. 3393 – 3399.

180. **Три типа центров самоактивированного свечения CdS(O)** / Н. К. Морозова, В. И. Олешко, Н. Д. Данилевич, С. С. Вильчинская // Известия вузов. Электроника. 2012. № 3 (95). С. 3 – 10.

181. **Экситонные полосы CdO в спектрах кристаллов CdS(O)** / Н. К. Морозова, В. И. Олешко, Н. Д. Данилевич, С. С. Вильчинская // Известия Вузов. Электроника. 2012. № 6 (98). С. 3 – 10.

182. **Оптические свойства слоев CdS(O), ионнолегированных кислородом, с позиции теории антипересекающихся зон**/ Н. К. Морозова, А. А. Канахин, В. Г. Галстян, И. Н. Мирошникова // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1014 – 1021.

183. **Electronic structure of crystalline binary and ternary Cd-Te-O compounds** / E. Menendez-Proupin, G. Gutierrez, E. Palmero, J. L. Pena // Phys. Rev B. 2004. Vol. 70. P. 035112.

184. **Koffuberg F. P.** / Thermo reflectance spectra of CdO: band gap and band-populations effects // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 3. № 10. P. 4470 – 4476.

185. **Кристаллическая структура газофазных монокристаллов CdS(O), выращенных с отклонениями от стехиометрии**/ Н. К. Морозова, В. Г. Галстян, В. М. Семенов, Н. Д. Данилевич // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниках: Доклады 41го междунар. науч.-техн. семинара. М.: МЭИ. 2011. С. 139 – 145.

186. **Optical properties of nanometer-sized CdO organosol** / X. Wu, R. Wang, B. Zou, L. Wang et al. // Mater. Res. 1998. Vol. 13. P. 604 – 610.

187. **Breeze A., Perkins P. G.** / An LCAO calculation of the band structure of cadmium oxide // Solid State Com. 1973. Vol. 13. № 7. P. 1031 – 1033.

188. **Sandu T., Radu I. Iftimie** / Bandgaps and band bowing in semiconductor alloys // Solid State Comm. 2010. № 150(17,18). P. 888 – 892.

189. **Ghosh M., Rao C. N. R.** / Solvothermal synthesis of CdO and CuO nanocrystals Chemical // Phys. Lett. 2004. № 393. P. 493 – 497.

190. **Vilchinskaya S. S., Lisitsyn V. M., Korepanov V. I.** / *Emission characteristics of donor-acceptor pairs in ZnSe and CdS crystals* // Functional materials. 2011. № 18(4). P.457 – 461.
191. **Канахин А. А., Морозова Н. К.** / *Оптические свойства ионно-легированных кислородом ZnSe(O)-CdS(O)* // Доклады 43го межд. научн-техн. семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниках». М.: МЭИ, 2013. С. 135 – 140.
192. **Soo Y. L., Sun W. H.** / *Local Structures Around S in CdS:O Thin Films Photovoltaic Materials Probed by S K-edge X-ray Absorption Fine Structures* // Bull. Am. Phys. Soc. 2007. Vol. 52(1).
193. **Local environment surrounding S and Cd in CdO thin film** /Y. L. Soo, W. H. Sun, S. C. Weng et al // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 131908.
194. **Влияние ионного легирования кислородом на оптические свойства CdS**/ А. В. Морозов, В. Г. Галстян, И. А. Каретников и др. // Неорганические Материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 731 – 736.
195. **Краснопевцев В. В., Милютин Ю. В., Шапкин П. В.** / «Желтая» люминесценция CdS, легированного кислородом методом ионного внедрения // Труды ФИАН. Краткие сообщения по физике. 1974. № 8. 1974. С. 12 – 17.
196. **Галстян В. Г., Долуханян Т. П.** / *Комплексное исследование в РЭМ особенностей ионной имплантации сульфида цинка* // Тезисы докл. III республ. конф. «Электронная микроскопия и вопросы диагностики». Кишинев. 1986. С. 152 – 155.
197. **Воронов Ю. В.** / *Ультрафиолетовая люминесценция ZnS при электронном и оптическом возбуждении* // Труды ФИАН. Краткие сообщения по физике. 1973. Т. 68. С. 3 – 5.
198. **Аномальная серия в спектрах краевого свечения CdS(O) при высокой интенсивности возбуждения**/Н.К. Мо-



розова, А.А. Канахин, В.Г. Галстян, А.С.Шнитников //Известия Вузов. Физика 2014.№10. С.122-126.

*Anomalous series of band in edge emission spectra of CdS(O)* / N.K. Morozova, A. A. Kanakhin, V. G. Galstyan, A. S. Shnitnikov// Russian Physics Journal, 2015.Vol. 57, No.10. P.1436-1441.

199. Н.К. Морозова, А.О. Волков, В.Г. Галстян /*Оптические свойства ионно-легированных слоев ZnO(Se), с позиций теории антипересекающихся зон*// ФТП. 2015.Т.49, вып.9. С. 1169-1174.

*N.K. Morozova, V. G. Galstyan, A. O. Volkov / Optical Properties of Ion-Doped ZnO(Se) Layers in the Context of Band Anticrossing*// Semiconductors. 2015. Vol. 49, No. 9. P. 1134—1139.

200.Н.К. Морозова, Канахин А.А., Шнитников А.С./ Растворимость кислорода в монокристаллах CdS и их физико-химические свойства. // ФТП.2016, **50** (7).С. 865-868.

*N.K. Morozova, A.A. Kanakhin, A.S. Shnitnikov /Solubility of Oxygen in CdS Single Crystals and Their Physicochemical Properties*// Semiconductors. 2016. Vol. 50, No. 7. P. 849–852.

201.Н.К. Морозова, Б.Н.Мирошников/ *Изоэлектронные центры кислорода и проводимость кристаллов CdS в сравнении с PbS* // Физика и техника полупроводников. 2018. **52**(3). С. 296-298.

*N.K. Morozova, B.N. Miroshnikov/ Isoelectronic Oxygen Centers and Conductivity of CdS Crystals Compared with PbS Crystals* // Semiconductors. 2018.Vol. 52, No. 3. P. 278-281.

202. Н.К. Морозова, И.Н. Мирошникова / *Аномальное краевое свечение ZnSe, сильно легированного кислородом.* // Физика и техника полупроводников. 2019. **53** (12).

203. Н.К. Морозова, И.Н. Мирошникова, В.Г. Галстян  
*/Анализ оптических свойств пластически деформированного ZnS·O с привлечением теории антипересекающихся зон //*  
ФТП. 2019. **53**(6). С. 793-798.

*N.K. Morozova, I.N. Mirosnikova, V.G. Galstyan./ Analysis of the Optical Properties of Plastically Deformed ZnS(O) Using Band-Anticrossing Theory.//Semiconductors, 2019.53 (6). P. 784–788*

204. **Кислород в оптике соединений II-VI в свете теории антипересекающихся зон** / Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич // 2013. LAP, Saarbrucken Germany , 205 с. [in Russian].

*Oxygen in Optic of Compounds II-VI of View of Theory Anticrossing zones* / N.K. Morozova, D.A. Mideros, N.D. Danilevich // 2013. LAP, Saarbrucken Germany, 205 p. [in Russian].